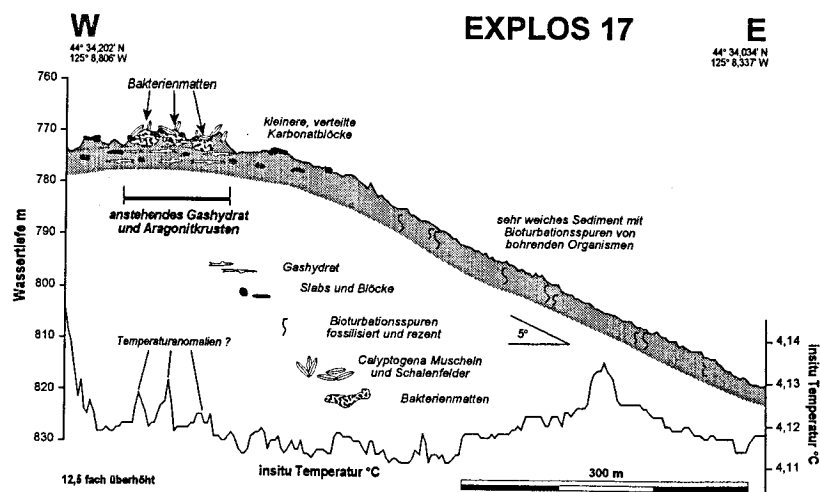


JENS GREINERT

## REZENTE SUBMARINE MINERALBILDUNGEN

ABBILD GEOCHEMISCHER PROZESSE  
AN AKTIVEN FLUIDAUSTRITTSSTELLEN  
IM ALEUTEN- UND  
CASCADIA-AKKRETIONSKOMPLEX

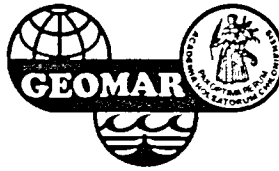


# 87

GEOMAR REPORT







**JENS GREINERT**

**REZENTE SUBMARINE  
MINERALBILDUNGEN**

**ABBILD GEOCHEMISCHER PROZESSE  
AN AKTIVEN FLUIDAUSTRITTSSTELLEN  
IM ALEUTEN- UND  
CASCADIA-AKKRETIONSKOMPLEX**

**GEOMAR**  
Forschungszentrum  
für marine Geowissenschaften  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

**KIEL 1999**  
**GEOMAR REPORT 87**

**GEOMAR**  
Research Center  
for Marine Geosciences  
Christian Albrecht University  
in Kiel

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
zum Druck genehmigt am 17.11.1998

Redaktion der Serie: Gerhard Haass

Manging Editor: Gerhard Haass

GEOMAR REPORT  
ISSN 0936 - 5788

GEOMAR REPORT  
ISSN 0936 - 5788

**GEOMAR**  
Forschungszentrum  
für marine Geowissenschaften  
Wischhofstr. 1-3  
24148 Kiel  
Tel. (0431) 600-2555, 600-2505

**GEOMAR**  
Research Center  
for Marine Geosciences  
Wischhofstr. 1-3  
D - 24148 Kiel  
Tel. (49) 431 / 600-2555, 600-2505

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	1
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	4
<b>Kurzfassung / Abstract</b>	5 / 6
<b>1 Einleitung</b>	7
<b>2 Akkretionskomplexe im NE Pazifik vor Alaska und Oregon</b>	12
2.1 Die Arbeitsgebiete EDGE und SHUMAGIN am nordöstlichen Aleutengraben	14
2.1.1 Struktur und Entwicklung des EDGE-Arbeitsgebietes	15
2.1.2 Fluidentwässerung und Cold Vent-Beobachtungen im EDGE-Untersuchungsgebiet	19
2.1.3 Struktur und Entwicklung des SHUMAGIN-Arbeitsgebietes	25
2.1.4 Fluidtransport und Cold Vents im SHUMAGIN-Untersuchungsgebiet	29
2.1.5 Fluid-Venting entlang der Aleuten-Subduktionszone	29
2.2 Das Arbeitsgebiet CASCADIA vor der Küste Oregons	30
2.2.1 Entwicklung der Küstenregion von Washington und Oregon im NW der USA	30
2.2.2 Das Untersuchungsgebiet CASCADIA am zweiten Akkretionsrücken	32
<b>3 Spezifische geochemische und mineralogische Prozesse an Cold Vents</b>	37
3.1 Methanbeeinflusste Karbonate als typische Cold Vent Präzipitate	37
3.1.1 Karbonatgenese und beeinflussende Parameter	37
3.1.2 Bildung und Verbrauch von Methan und seine Isotopensignaturen	41
3.1.3 Rayleigh-Fraktionierungsprozesse bei der Kohlenstoff-Diagenese	45
3.1.4 C- und O-Isotopenfraktionierung bei der Kristallisation calcitischer, aragonitischer und dolomitischer Karbonatphasen	46
3.2 Baryte an Cold Vents, Sr-Isotopen und bakteriell beeinflusstes Sulfat	51
3.2.1 Isotopenfraktionierung bei der bakteriellen Sulfatreduktion	51
3.2.2 Das $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis, als Hinweis auf die Fluid-Herkunft	52
3.3 Gashydrate und Cold Vents - ein kausaler Zusammenhang ?	53
3.3.1 Struktur und Zusammensetzung natürlicher Gashydrate und ihre Stabilitätsbedingungen im marinen Milieu	54
3.3.2 Geochemische Anomalien und seismische Reflektoren als Nachweis von Gashydrat	57
<b>4 Barytpräzipitate und Mg-Calcit in einem sulfatreduzierenden Bildungsmilieu: Arbeitsgebiet EDGE</b>	59
4.1 Konzentrische Baryt-Präzipitate als Abbild eines pulsierenden Fluid Venting	59
4.1.1 Morphologische Beschreibung der lagig zonierten, nadeligen Barytaggregate	59
4.1.2 Sr-zonierter Lagenbau, schwere $\delta^{34}\text{S}$ -Isotope und $\delta^{18}\text{O}$ -Isotope im Sulfat	63
4.2 Feinverteilter Mg-Calcit aus dem Abbau organischer Substanz	66
4.3 EDGE, ein durch Sulfatreduktion dominiertes Fluidmilieu	68
4.3.1 Barytbildung eines pulsierenden Fluid-Ventings	68
4.3.2 Karbonatbildung durch den Abbau organischer Substanz und bakterielle Fraktionierungsprozesse	72

<b>5 Lagige Karbonatkrusten in einem Methan oxidierenden Bildungsmilieu: Arbeitsgebiet SHUMAGIN</b>	<b>75</b>
5.1 Karbonatkrusten aus feinlagig und onkoidförmig zementiertem Sediment	75
5.2 Methanotroph umgesetztes biogenes Methan als Kohlenstoffquelle der Karbonatphasen	81
5.2.1 Mineralbestand, Karbonatgehalt und $^{14}\text{C}$ -Alter der Präzipitate	81
5.2.2 Untersuchungen der stabilen C- und O-Isotope sowie des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses	82
5.3 Karbonatische Bakterieninkrustationen durch die Oxidation von Methan	85
5.3.1 Diffuses Venting von biogenem Methan	85
5.3.2 Bakteriell induziertes Krustenwachstum (Upside-Down-Karbonate)	87
<b>6 Karbonatgenese in einem durch Methan-Venting und Gashydrate beeinflussten Bildungsmilieu: Arbeitsgebiet CASCADIA (Hydrate Ridge)</b>	<b>90</b>
6.1 Beschreibung und Typisierung der Karbonatgesteine am Hydrate Ridge	91
6.1.1 Karbonatische Mudstones	94
6.1.2 Tonklast-Breccien (Parabreccien)	98
6.1.3 Internbreccien als typische Chemoherm-Gesteine (Pseudobreccien)	102
6.1.4 Figurative Bioturbationsspuren	105
6.1.5 Breccierte und lagig-poröse Gashydrat-Karbonate	106
6.2 Meeresbodenbeobachtungen am Hydrat Ridge: Verteilung der unterschiedlichen Karbonattypen	110
6.2.1 Karbonatkomplexe am nördlichen Gipfel: EXPLOS 5	110
6.2.2 Bakterienmatten, Aragonitkrusten und anstehendes Gashydrat: EXPLOS 17	114
6.2.3 Karbonat-Komplexe und die Verteilung der klassifizierten Karbonattypen	117
6.3 Komplexe Kohlenstoffdiagenese am nördlichen Hydrate Ridge: C-, O- und Sr-Isotopenanalysen	119
6.3.1 Stark unterschiedliche C- und O-Isotopenverhältnisse durch mineralogische und diagenetische Fraktionierungsprozesse: ALVIN-Chemoherm	121
6.3.2 Typisch leichte C-Isotope eines methanbeeinflussten Milieus: SONNE-Chemoherm	129
6.3.3 Mineralogisch bedingte schwere O-Isotope am Geröll-Komplex	131
6.3.4 Sr-Isotopenverhältnisse verweisen auf einen überwiegend rezenten Meerwassereinfluß	133
6.4 Karbonatgenese durch Methan-Venting und diagenetische Prozesse in einem tieferen Sedimentstockwerk: ALVIN-Chemoherm	134
6.4.1 Oberflächennahe und tiefreichende Porenwasseranalysen: TVG-Stationen und ODP-Bohrung 892	135
6.4.2 Verschiedene Milieus bei der Karbonatgenese am ALVIN-Chemoherm	138
6.4.3 Fluid-Venting und Karbonatgenese am ALVIN-Chemoherm (Zusammenfassung)	141
6.5 Massive Karbonate einer oberflächennahen Genese und ihre Beeinflussung durch Gashydrat: SONNE-Chemoherm	143
6.5.1 Porenwasseranalysen gashydratführender Sedimente	143
6.5.2 Oberflächennahe Karbonatgenese durch ausströmende methanhaltige Fluide	145
6.5.3 Massive Karbonate eines großflächigen Ventings methanhaltiger Fluide (Zusammenfassung)	146

6.6	Erosiv freigelegte diagenetische Mudstones: Geröll-Komplex	147
6.6.1	Karbonatübersättigtes Porenwasser durch anaerobe Methanoxidation	148
6.6.2	Mudstones in einem sulfatreduzierenden und störungsbeeinflussten Milieu	149
6.6.3	Geröllfeld-Bildung durch die erosive Freilegung diagenetischer Mudstones (Zusammenfassung)	149
6.7	Gashydrat und assoziierte Karbonate am südlichen Hydrate Ridge: TVG 18	151
6.7.1	Möglicher Entstehungsmechanismus und Beschreibung der Gashydrat-Sediment-Wechsellagerung von TVG 18	151
6.7.2	Geochemische und isotopische Analysen des Gashydrats und seine thermodynamischen Stabilitätsbedingungen	151
6.7.3	Mineralogische / geochemische Analysen sowie $^{14}\text{C}$ -Alter am Karbonat	161
6.7.4	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse und schwere $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwerte des Mg-Calcits	165
6.7.5	Rezente Karbonatpräzipitation in einem durchgehend sulfatreduzierten Sedimentmilieu	171
6.7.6	Gashydratbeeinflusste Breccierung und Präzipitation unterschiedlicher Karbonatphasen	172
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Gegenüberstellung der untersuchten Vent-Milieus vor Alaska und Oregon</b>	<b>177</b>
<b>8</b>	<b>Literatur</b>	<b>183</b>
	<b>Ein Dankeschön</b>	<b>196</b>
<b>Anhang:</b>		
<b>I</b>	<b>Probennahme und Methodik</b>	<b>I</b>
I.1	Probennahme	I
I.2	Bathymetrische Karten	II
I.3	Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Mineralphasen (XRD)	II
I.4	Mikroskopische Methoden	V
I.5	Elektronenmikrosonde-Analyse (EMS) an Baryt- und Karbonatpräzipitaten	VI
I.6	Isotopenuntersuchungen	VII
I.7	Gashydratanalysen und Handhabung	IX
I.8	Chemische Analysen an Porenwasser, Sediment und Karbonatpräzipitaten	IX
<b>II</b>	<b>Anhang-Tabellen</b>	<b>XII</b>
	Stationsliste	XII
	EMS Meßprofil: TVG 66, Baryt	XIII
	Karbonatmineralogie, C- und O-Isotope, Kohlenstoffgehalt: Nördlicher Hydrate Ridge	XVI
	Karbonatmineralogie, C- und O-Isotope: TVG 18	XIX
	EMS Meßprofil: TVG 18 L, Karbonat	XX

## Abkürzungsverzeichnis

Cc	Calcit; tief Mg-Calcit (< 8 Mol% MgCO <sub>3</sub> )
MgC	hoch Mg-Calcit (8 - 30 Mol% MgCO <sub>3</sub> )
Proto	Protodolomit (30 - 40 Mol% MgCO <sub>3</sub> )
Dolo	Dolomit (40 - 55 Mol% MgCO <sub>3</sub> )
Arag	Aragonit
GC-MS	Massenspektrometer mit vorgeschaltetem Gaschromatograph
EDS	Energiedispersive Spektroskopie (Elementanalyse)
EMS	Elektronenmikrosonde (quantitative Elementanalyse)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SEI	(Secondary Electron Image) Bildliches Detektionsverfahren bei der REM-Mikroskopie
BEI	(Back-Scatter Electron Image) Element-spezifisches Detektionsverfahren bei der REM-Mikroskopie
XRD	(X-ray Diffractometry) Röntgendiffraktometrie zur Mineralanalyse
CL	Kathodolumineszenz (mikroskopische Untersuchungsmethode)
TVG	TV-Greifer (Beprobungsgerät)
MUC	Multicorer (Beprobungsgerät)
TV-GKG	TV-Großkasten-Greifer (Beprobungsgerät)
CTD	(Conductivity Temperature Depth) Gerät zur Messung hydrographischer Parameter sowie zur Beprobung der Wassersäule
EXPLOS	(Exploration System) Videogesteuertes Gerät zur Beobachtung des Meeresbodens
SO97	97. Ausfahrt von FS SONNE
SO110	110. Ausfahrt von FS SONNE
CCD	Carbonate Compensation Depth
GFZ	Gashydrat führende Zone
BSR	Bottom Simulating Reflector
$\delta^{18}\text{O}$	Sauerstoffisotopenverhältnis relativ zu SMOW oder PDB
$\delta^{13}\text{C}$	Kohlenstoffisotopenverhältnis relativ zu PDB
$\delta^{34}\text{S}$	Schwefelisotopenverhältnis relativ zu CDT
SMOW	Standard Mean Ocean Water: Isotopenstandard für Sauerstoff
PDB	PeeDee Belemnite: Isotopenstandard für Sauerstoff und Kohlenstoff
CDT	Canyon Diabolo Troilit: Isotopenstandard für Schwefel
$\alpha$	Isotopen-Fraktionierungsfaktor zwischen zwei Substanzen
1000ln $\alpha$	Wert, der in etwa der Isotopenfraktionierung in Promille entspricht
$\Delta^{18}\text{O}_{\text{A-B}}$	Differenz der $\delta$ -Werte zwischen den Substanzen A und B (hier für Sauerstoff)
$\Delta^{87}\text{Sr}$	Differenz des gemessenen $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses zum rezenten Meerwasserwert von 0,709175 in ppm
Ma	10 <sup>6</sup> Jahre
mmol/L	Stoffkonzentration 10 <sup>-3</sup> Mol / Liter
$\mu\text{mol/L}$	Stoffkonzentration 10 <sup>-6</sup> Mol / Liter
nl/L	Gaskonzentration 10 <sup>-9</sup> Liter / Liter
ppm	(parts per million) 10 <sup>-6</sup>
TA	(Total Alkalinity) Gesamtalkalinität

## Kurzfassung

Akkretionskomplexe aktiver Subduktionszonen sind tektonische und strukturelle Einheiten, an denen es überwiegend durch die tektonisch verursachte Kompression entlang geologisch vorgeprägter Wegsamkeiten - wie Störungen und permeable Sedimenthorizonte - zum ausströmen kalter Fluide kommen kann. Diese als *Cold Vents* bezeichneten submarinen Quellen greifen durch den Transport gelöster Stoffe und die dadurch verursachten Mineralfällungen karbonatischer, barytischer und sulfidischer Phasen in globale Stoffkreisläufe ein. Anhand von petrographischen und geochemischen Analysen an den als monomineralische Aggregate oder zementiertem Sediment vorliegenden Präzipitaten kann auf ihre Entstehung, die Zusammensetzung der Fluide und somit auf das geochemische Milieu der Cold Vents rückgeschlossen werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden aus drei durch aktive Cold Vents gekennzeichneten Gebieten entlang der Aleuten- (Arbeitsgebiete EDGE und SHUMAGIN) und Cascadia-Subduktionszone (Arbeitsgebiet CASCADIA) sehr unterschiedliche Präzipitate untersucht, deren Genese von differierenden Fluid-Milieus gesteuert wurde.

Im *EDGE-Arbeitsgebiet* konnten an einer mit Vent-typischen Muscheln besiedelten und daher fokussiert ausströmenden aktiven Fluidquelle mm-große Barytaggregate geborgen werden. Ihr konzentrischer Aufbau mit deutlich variierenden Sr-Gehalten verweist auf einen pulsierenden Fluidaustrom eines durch Sulfatreduktion und  $H_2S$  gekennzeichneten Vent-Milieus. Die Kristallisation des Baryts erfolgt bei der Mischung von Ba-reichen Fluiden aus dem sulfatarmen Untergrund mit sulfatreichem Porenwasser oberhalb der Sulfatreduktionszone. Zusätzlich deutet die Fällung von Mg-Calcit auf eine beginnende Zementation des Sediments, die infolge einer anaeroben Umsetzung organischer Substanz über die Reduktion von Sulfat gesteuert wird. Tiefenabhängige Isotopenwerte am Karbonat verweisen mit sehr leichten  $\delta^{18}O$ -Werten (bei nur gering negativen  $\delta^{13}C$ -Werten) in den oberen 25 cm auf eine biogen stark fraktionierte initiale Karbonatbildung mit einer anorganischen Weiterkristallisation dieser Keime innerhalb der Sulfatreduktionszone.

Typisch für Cold Vents deuten im *SHUMAGIN-Arbeitsgebiet* leichte  $\delta^{13}C$ -Isotopenwerte an Karbonatkrusten auf eine anaerobe Oxidation von biogenem Methan hin, das durch diffus austretende Fluide an die Sedimentoberfläche transportiert wurde. Die petrographischen Untersuchungen der Krusten zeigen einen mm-feinen Lagenbau, der - radial konzentrisch (onkoidisch) sowie ebenlagig bis unregelmäßig (stromatolithisch) - zusammen mit geochemischen Analysen der extrahierbaren organischen Substanz als eine Inkrustation methanotropher Bakterienkolonien interpretiert werden kann. Die bakterielle Methan-Oxidation durch die Reduktion von Sulfat bewirkte dabei eine lokale Karbonatübersättigung im gewöhnlich karbonatuntersättigten Milieu in 4800 m Wassertiefe.

Differenzierter stellt sich die Karbonatgenese am Hydrate Ridge, dem zweiten Akkretionsrücken des *CASCADIA-Arbeitsgebietes* dar. Anhand der petrographisch und mineralogisch sehr unterschiedlichen Gesteine und ihren isotopischen Signaturen zeigt sich eine komplexe Kohlenstoff- und Karbonatdiagenese methanogener und methanotropher Prozesse. Aufgrund von Venting, wobei Fluide durch Störungen und tektonische Prozesse fokussiert am Meeresboden austreten, entstanden zwei mehrere 100 m breite und morphologisch erhabene Karbonat-Komplexe (CHEMOHERME), die durch massiv anstehende Intern- und Tonklastbreccien einer oberflächennahen aragonitischen Zementation gekennzeichnet sind. Weiterhin treten konkretionär gebildete und durch Erosion freigelegte Mudstone-Blöcke auf, die als Bildung eines tieferen Sedimentstockwerks in einem geochemisch durch methanogene Prozesse charakterisierten Milieu entstanden. Hierbei zeigen sie eine unspezifische Verteilung am Meeresboden, wobei sie am Gipfel des nördlichen Hydrate Ridge einen bis zu 20 m hohen geröllhaldenähnlichen Komplex aufbauen. Zusätzlich ist der Hydrate Ridge durch das Auftreten von Gashydrat gekennzeichnet, das mit brecciierten Karbonaten assoziiert erstmals die Charakterisierung von *Gashydrat-Karbonaten* erlaubt. Stabile Isotopenwerte von C und O verweisen auf eine Beeinflussung des Fluid-Ventings und der ausfallende Mineralphase, gesteuert durch die  $H_2O$ - und  $CH_4$ -Abgabe während der Gashydrat-Zersetzung.

## Abstract

Subduction zones with accretionary wedges are potential areas for active fluid transport and expulsion. Upward transport of relatively cold fluids is predominately caused by tectonic compression and usually occurs along geologically predefined conduits. These submarine fluid expulsions – also known as cold vents or seeps – may have a significant influence on the global geochemical mass balance because they transport dissolved matter and trigger the precipitation of carbonate, barite and sulfide minerals. Using petrographic and geochemical analyses of authigenic mineral precipitates and cemented sediments, one can obtain information about the environment of authigenic mineral formation and the composition of the fluids from which these minerals have formed. This thesis deals with three areas along the Aleutian subduction zone (study areas *EDGE* and *SHUMAGIN*) and the Cascadia subduction zone (study area *CASCADIA*), which are characterized by different types of authigenic precipitates and different fluid regimes.

In the *EDGE* area, small (mm-sized) barite aggregates were recovered at a fluid expulsion site which is characterized by a typical vent fauna (vesicomyid clams) indicating focused outflow of fluids. The concentric structure of the barite aggregates and their significantly varying Sr-contents imply periodic fluid flow in a vent environment characterized by sulfate reduction and high  $\text{H}_2\text{S}$  concentrations. Barite precipitates as Ba-rich fluids from sulfate-depleted sedimentary sections mix with sulfate-rich pore water from above the sulfate reduction zone. Furthermore, the precipitation of Mg-calcite, which is controlled by sulfate reduction driven by anaerobic fermentation of organic matter, results in the incipient cementation of the sediment. Isotopic analyses of these carbonate with very negative  $\delta^{18}\text{O}$  (and slightly negative  $\delta^{13}\text{C}$ ) values between 0 and 25 cm sediment depth indicate a strong biogenic isotope fractionation during the initial stages of carbonate formation, followed by inorganic carbonate precipitation within the sulfate reduction zone.

In the *SHUMAGIN* area, negative  $\delta^{13}\text{C}$  values of the carbonate crusts indicate anaerobic oxidation of biogenic methane, which is being carried to the sediment surface by more diffusely emerging fluids. Petrographic analyses of the crusts revealed a laminated structure with mm-thin individual layers. Both their texture - radial concentric (onkoid) or layered (stromatolitic) - supported by analyses of extracted organic matter, suggest incrustation of colonies of methanotrophic bacteria as a mechanism of formation. This bacterial methane oxidation, triggered by sulfate reduction, causes local carbonate oversaturation in an usually undersaturated environment at 4800 m water depth.

The carbonate formation in the Hydrate Ridge area, which represents the second accretionary ridge in the *CASCADIA* area, proves to be more complex. Large variations in the textural, mineralogical, and isotopic composition of authigenic carbonates from this area indicate different carbon and carbonate diagenetic pathways resulting from both methanogenic and methanotrophic processes. Two morphologically distinct carbonate structures (*CHEMOHERMS*), several 100 m in diameter, were formed by tectonically focused fluid flow. They are characterized by massive outcrops of polymict breccias of brecciated clay clasts, bioturbation trails and clam shells which are the product of an aragonite rich carbonate cementation of near-surface sediments. Furthermore, erosional processes at the Hydrate Ridge have exposed concretionary mudstone blocks, which had formed deeper within the sedimentary section in a geochemical environment characterized by methanogenic processes. These mudstones are irregularly distributed on the sea floor and form an up to 20 m high talus-complex at the summit of the northern Hydrate Ridge. Additionally, this study area is characterized by the occurrence of gas hydrates at or very near the seafloor. Their association with brecciated carbonate deposits allowed for the first time to recognize a newly defined diagenetic rock type: *gas hydrate carbonates*. Isotope values indicate that both fluid venting and the authigenic mineral species are influenced by the release of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4$  during gas hydrate decomposition.



## 1 Einleitung

Aktive Plattenränder in den Ozeanen sind Gebiete, an denen durch hydrothermale oder tektonisch induzierte Fluidbewegungen geochemische Austauschprozesse zwischen Gesteinen bzw. Sedimenten und dem Meerwasser ablaufen. Direkt sichtbar werden solche Prozesse an untermeerischen Quellen, wo heiße oder kalte Porenwässer (Fluide) fokussiert oder diffus aus dem Meeresboden ausströmen. Solche Lokationen werden generell als *Vents* oder auch *Seeps* bezeichnet. Die hierbei ablaufenden Lösungs- und Fällungsreaktionen zwischen den Fluiden und dem Sediment oder Gestein, das sie durchströmen, sowie dem Ozeanwasser beeinflussen globale Stoffkreisläufe verschiedener Elemente und Verbindungen wie C, Si, Fe, Ca, Mg, Mn, Ba, SO<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub> ... (z.B. HUMPHRIS et al., 1995; SUESS & WHITCAR, 1989). Insbesondere die Entdeckung (LONSDALE, 1977) der als *Hot Vents* bezeichneten submarinen Hydrothermal-Quellen hat zu einem revolutionären Umdenken der Stoff-Quellen und -Senken im marinen Milieu geführt, auch wenn ihr Vorhandensein schon einige Jahre zuvor postuliert worden war (LISTER, 1972). Typischerweise an die mittelozeanischen Rückensysteme gebunden, repräsentieren die bis zu 400°C heißen Fluide der Hot Vents ehemals kaltes Meerwasser, das konvektionszellenartig in die heiße ozeanische Kruste strömt und durch ausgeprägte Wasser-Gesteins-Reaktionen geochemisch stark verändert in das Ozeanwasser zurückfließt (HUMPHRIS et al., 1995).

Neben den hydrothermal gesteuerten Fluidaustritten der divergenten Plattenränder existieren advektive Fluidbewegungen an konvergierenden Plattenrändern, die im wesentlichen auf eine Reduktion des Porenraums der primär sehr wasserhaltigen marinen Sedimente zurückzuführen sind. Aufgrund ihrer sich kaum vom Bodenwasser unterscheidenden Temperaturen werden sie als *Cold Vents* oder auch *Cold Seeps* bezeichnet (SUESS et al., 1985; KULM et al., 1986; RITGER et al., 1987; AHARON, 1994). Ihr Auftreten ist neben tektonisch passiven Gebieten (JØRGENSEN, 1992; AHARON et al., 1992; ZONENSHAYN et al., 1988; ORPIN, 1997) vor allem an die Akkretionskomplexe aktiver Subduktionszonen gebunden, wo infolge der herrschenden tektonischen Kompression das Porenwasser entlang von geologisch vorgeprägten Strukturen ausgepreßt wird (z.B. KULM et al., 1986; KASTNER et al., 1991; SAMPEL et al., 1993; CARSON & SREATON, in Vorb.).

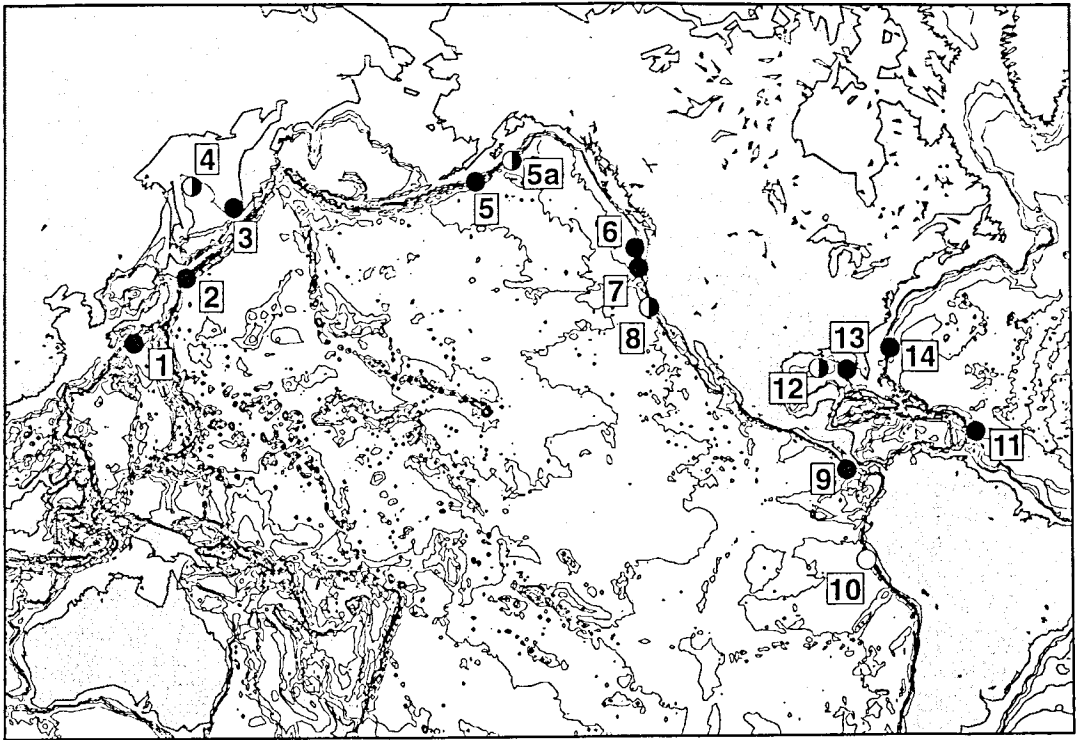
Das Verständnis der geologischen, geochemischen und mineralogischen Prozesse von heißen und kalten Fluiden sowie deren Bilanzierung ist Bestandteil zahlreicher Forschungsvorhaben in den marinen Geowissenschaften. Um diese zeitlich nicht konstanten Prozesse besser zu verstehen, kann durch Untersuchungen an authigenen Mineralausfällungen (Präzipitate) von solchen Fluid-Austrittsstellen auf das rezente bzw. subrezente sowie auf das vergangene Fluidgeschehen rückgeschlossen werden. Durch die Rekonstruktion ihrer Genese können Aussagen zur Zusammensetzung und Herkunft der aufsteigenden Fluide, deren Wechselwirkungen mit dem Sediment sowie über die zeitliche Variabilität des Fluidausstroms gemacht werden (z.B. MATSUMOTO, 1989; KULM & SUESS, 1990; LEPICHON et al., 1992; SAMPEL et al., 1993; BOHRMANN et al., 1998). Das Verteilungsmuster der Präzipitate am Meeresboden gibt zusammen mit petrographischen Merkmalen sowohl Hinweise auf geologische Strukturen als auch auf die Aufstiegsmechanismen und -wege der Fluide, an aktiven wie inaktiven Lokationen rezenter Vents

und auch an deren fossilen Überlieferungen an Land (z.B. BEAUCHAMP et al., 1989; CAMPBELL, 1992; GAILLARD et al., 1992; TERZI et al., 1994; SAVARD et al., 1996).

**Ziel dieser Arbeit** ist es, durch petrographische, mineralogische und geochemische Untersuchungen an authigenen Cold Vent-Präzipitaten auf den Mechanismus und die geochemischen Milieubedingungen rückschließen zu können, die zu diesen Ausfällungsreaktionen führten. Hierzu wurden entlang der Aleuten-Subduktionszone vor Alaska (Arbeitsgebiete EDGE und SHUMAGIN; Abb. 1.1) während der SONNE Expeditionen SO96, 97, 109 und 110 bisher unbekannte Fluidaustritte erkundet und barytische sowie karbonatische Mineralpräzipitate geborgen (FLÜH & V. HUENE, 1994; SUESS, 1994; HERZIG et al., 1997; SUESS & BOHRMANN, 1997). Weitere Untersuchungen und Beprobungen erfolgten im Akkretionskomplex vor Oregon (Arbeitsgebiete CASCADIA), wo Cold Vents erstmals 1984 vor der Küste Oregons direkt beobachtet und untersucht wurden (SUESS et al., 1985; KULM et al. 1986). Seitdem sind kalte Quellen im circumpazifischen Raum aus mehreren Akkretionskomplexen (Abb. 1.1) oder im Makran-Graben (V. RAD et al., 1996) und vor Barbados beschrieben worden. Bei den letztgenannten handelt es sich um Lokationen, an denen durch aufsteigende Fluide flache kegelförmige Erhebungen entstehen (Mud Mounts), die an Störungen gebunden häufig seewärts von Subduktionszonen oder passiven Kontinentalhängen auftreten (z.B. LEPICHON et al., 1990; BROWN, 1990; NEURAUTER & ROBERTS, 1994; OLU et al., 1997).

Treibende Kräfte des advektiven Fluidstroms sind dabei neben einer tektonisch induzierten oder setzungsbedingten Sedimentkompression auch diagenetische oder metamorphe Mineralumwandlungen sowie die Degradation organischer Substanz und die Zersetzung von Gashydrat (z.B. KASTNER et al., 1991; MOORE & VROLIJK, 1992; SUESS et al., 1998 in Vorb.). Der Chemismus der auströmenden Fluide ist vorwiegend durch diagenetische Prozesse tieferliegender Sedimentstockwerke charakterisiert, der im marinen Bereich der Akkretionskomplexe insbesondere von der Zersetzung organischer Substanz beeinflusst wird. Durch eine hohe Primärproduktion in der photischen Zone und nicht so große Wassertiefen in kontinentnahen Ozeanbereichen gelangt ein relativ hoher Anteil an organischer Substanz (> 0,5 Gew. % des Sediments) in Sedimentmilieus der suboxischen und anoxischen Zone und wird durch Fermentation, Sulfatreduktion sowie CO<sub>2</sub>-Reduktion biogen umgesetzt. Dies bewirkt eine zum Teil sehr starke Anreicherung von CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S und ΣCO<sub>2</sub>, sowie von Ammonium und Phosphat im Porenwasser und in den auströmenden Fluiden. Daneben können durch Lösung fossiler Salzhorizonte auch sogenannte Brine-Seeps - oder im Bereich von Kohlenwasserstoffvorkommen Öl-Seeps - am Meeresboden auftreten (z.B. AHARON et al., 1992).

Weiter finden sich in küstennahen Gebieten Fluidstellen, an denen Süßwasser aus kontinentalen Aquifers in den marinen Bereich gelangt und dort ausströmt. Die hierdurch bewirkten anomal niedrigen Chloridkonzentrationen der Fluide und des Porenwassers können ebenso durch die Adsorption von Cl an Tonmineralen (Clay Membran Ion Filtration) oder durch die Zersetzung von Gashydraten verursacht werden (z.B. VROLIJK et al., 1990; KASTNER et al., 1991).



**Abb. 1.1:** Übersicht der bekannten Vent-Lokationen im Pazifik und westlichen Atlantik, an denen Karbonate (schwarz) oder Baryt (weiß) beobachtet / geborgen wurden. (1) Nankai Graben (SAKAI et al., 1992); (2) Kurilen Graben (SIBUET et al., 1988); (3) Paramushir (ZONENSHAYN et al., 1988); (4) Derugin Becken (ASTAKHOVA et al., 1990); (5) SHUMAGIN-Arbeitsgebiet (SUESS et al., 1998), (5a) EDGE-Arbeitsgebiet (SUESS et al., 1998); (6) CASCADIA-Arbeitsgebiet (RITGER et al., 1987); (7) Eel River Becken (BROOKS et al., 1991); (8) Monterey Bay (T. NÄHR pers. Mitt.); (9) Costa Rica (KAHN et al., 1996); (10) Peru (TORRES et al., 1996); (11) Barbados (LANCE et al., 1998); (12) Golf von Mexiko 'Louisiana' (ROBERTS et al., 1993; FU et al., 1994); (13) Florida Escarpement (NEUMANN et al., 1988; PAULL et al., 1992); (14) Blake Ridge (PAULL et al., 1995).

Ein typisches Merkmal aktiver Vents sowohl heißer als auch kalter Fluide ist die Ansiedlung einer hochspezialisierten Faungemeinschaft, die im stark  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{CH}_4$ -haltigen Poren- und Bodenwasser leben kann und diese reduzierten Verbindungen zum Aufbau ihrer organischen Substanz nutzt (z.B. KENNICUTT II et al., 1992; SIBUET & OLU, 1998). Hierbei spielt die Symbiose zwischen endosymbiontischen Bakterien und Invertebrata eine entscheidende Rolle, die besonders bei den Bivalvia (*Calymene*, *Acharax*) und im Stamm Pogonophora entwickelt ist. Allgemein beruht der Erfolg dieser Symbiose auf der Fähigkeit der Wirtsorganismen, ihren symbiontischen Bakterien alle benötigten chemischen Verbindungen ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ) zur Verfügung zu stellen, die im natürlichen Milieu des Sediments nur an einer sehr dünnen Grenzschicht zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen nebeneinander existieren können. Dabei oxidieren die Endosymbionten  $\text{H}_2\text{S}$  in den Kiemen der Wirtstiere, die ihrerseits aus der freigesetzten Energie und anorganischem Kohlenstoff des Bodenwassers oder durch Verdauen der Endosymbionten selbst organische Substanz aufbauen. Diese Symbioseprozesse werden als Chemoautotrophie bezeichnet (FISHER, 1990) und sind global an einer Vielzahl von Cold Vent-typischen Organismen beobachtet worden (SIBUET & OLU, 1998).

Als weiteres wesentliches Merkmal bilden die überwiegend karbonatischen, barytischen aber auch sulfidischen Mineralfällungen als Zementation des Sedimentes krustenähnliche Formen, monominerali-

sche Aggregate oder weitgehend dispers im Sediment verteilte Kristallisationen. Ihre Entstehung beruht auf der Mischung von aufsteigenden, meist reduzierten Vent-Fluiden mit dem bodennahen Poren- oder Meerwasser und dort gelösten Ionen wie  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  sowie auf fluidinduzierten Reaktionen im Sediment (Abb.1.2; z.B. RITGER et al., 1987; KULM & SUESS, 1990; HAN & SUESS, 1989; FU et al., 1994; TORRES et al., 1996; AQUILINA et al., 1997; SUESS et al., 1998; SAMPLE & REID, 1998).

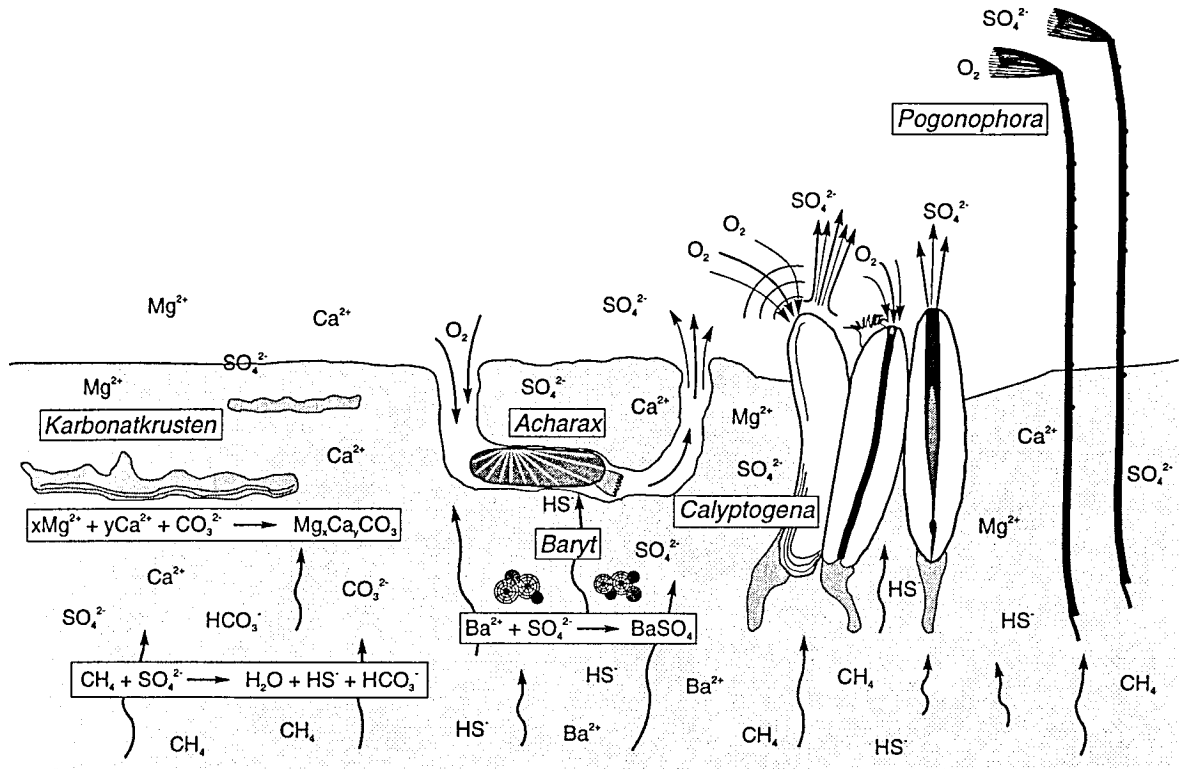


Abb. 1.2: Schematische Darstellung eines Vent-Feldes mit  $\text{H}_2\text{S}$ - und  $\text{CH}_4$ -haltigen Fluiden, die es chemoautotrophen Muscheln (*Calyptogena* und *Acharax*) sowie Würmern des Stammes Pogonophora ermöglichen, sich anzusiedeln. Gleichzeitig kommt es durch eine bakterielle Oxidation des Methans über Sulfatreduktion zur Freisetzung von  $\text{HCO}_3^-$  und zu einer Förderung der Karbonatfällung mit Ca- und Mg-Ionen des Porenwassers. Ebenfalls gebildetes  $\text{HS}^-$  kann sich mit gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  des Porenwassers typischerweise zu Pyrit verbinden. Durch die Freisetzung von Barium im tieferen anoxischen und sulfatfreien Milieu steigt die Konzentration von  $\text{Ba}^{2+}$  an, das durch die aufsteigenden Fluide wieder in Kontakt mit sulfatreichem Porenwasser gelangt und als Baryt ausfällt.

Cold Vents greifen hierdurch insbesondere in den globalen Calcium- und Kohlenstoffkreislauf ein (z.B. SUESS & WHITCAR, 1989) und bewirken eine Veränderung der thermischen Struktur und der tektonischen Bewegungsabläufe in Akkretionskomplexen infolge der Fluidbewegungen und Zementationen (z.B. HENRY et al., 1992; BROWN et al., 1994). Für die Rekonstruktion der Präzipitatgenese und des Fluidmilieus spielte die Beantwortung der folgenden Fragen eine wesentliche Rolle:

- Wodurch sind die Präzipitate morphologisch charakterisiert und welche Schlüsse lassen sich hieraus für ihre Genese und das Bildungsmilieu ableiten?
- Welche Mineralphasen liegen vor und was bedeutet dies in Verbindung mit Isotopenuntersuchungen für das geochemische Milieu, in dem diese kristallisierten?

- Was bedeuten die geochemischen Milieus für den Ort der Präzipitation, und durch welche geochemischen Abläufe entstanden diese speziellen Milieus und können sie mit Porenwasseruntersuchungen verifiziert werden?
- Welche Rückschlüsse können hieraus auf die Fluidzusammensetzung, die Aufstiegstiefe und die Wechselwirkungen zwischen Fluid und Sediment gezogen werden, um zu einem besseren Verständnis genereller Ventmechanismen zu führen?
- Lassen sich durch petrographische und geochemische Analysen Veränderungen an den Präzipitaten erkennen, die eine zeitliche Variation im Fluidgeschehen aufzeigen?
- Wie fügen sich die Meeresbodenbeobachtungen und Fundlokationen, insbesondere der diversen Karbonatbildungen vor Oregon, in das geologische Umfeld ein, und welche Rückschlüsse lassen sich für geologische Prozesse aus den Cold Vent-Präzipitaten ableiten?
- Wie beeinflussen Gashydrate das Vent-Geschehen, und können diese Einflüsse durch petrographische, mineralogische und isotopische Untersuchungen erkannt werden?

Im Gebiet des Aleuten-Akkretionskomplexes wurden Cold Vents zum ersten Mal 1994 während der SONNE-Expedition SO97 erkannt und beprobt (SUESS, 1994; SUESS et al., 1998). Im EDGE-Arbeitsgebiet sind es authigene Barytpräzipitate und feinverteilter Mg-Calcit, die eine zeitlich nicht konstante sondern pulsierende Vent-Aktivität dokumentieren. Massive Karbonatkrusten aus dem SHUMAGIN-Arbeitsgebiet lassen im Gegensatz zu EDGE den typischen Einfluß von Methan als Kohlenstoffquelle für die Karbonatgenese erkennen. Gleichzeitig repräsentieren sie die bisher einzigen massiven Cold Vent-Karbonate im Bereich des Aleutengraben.

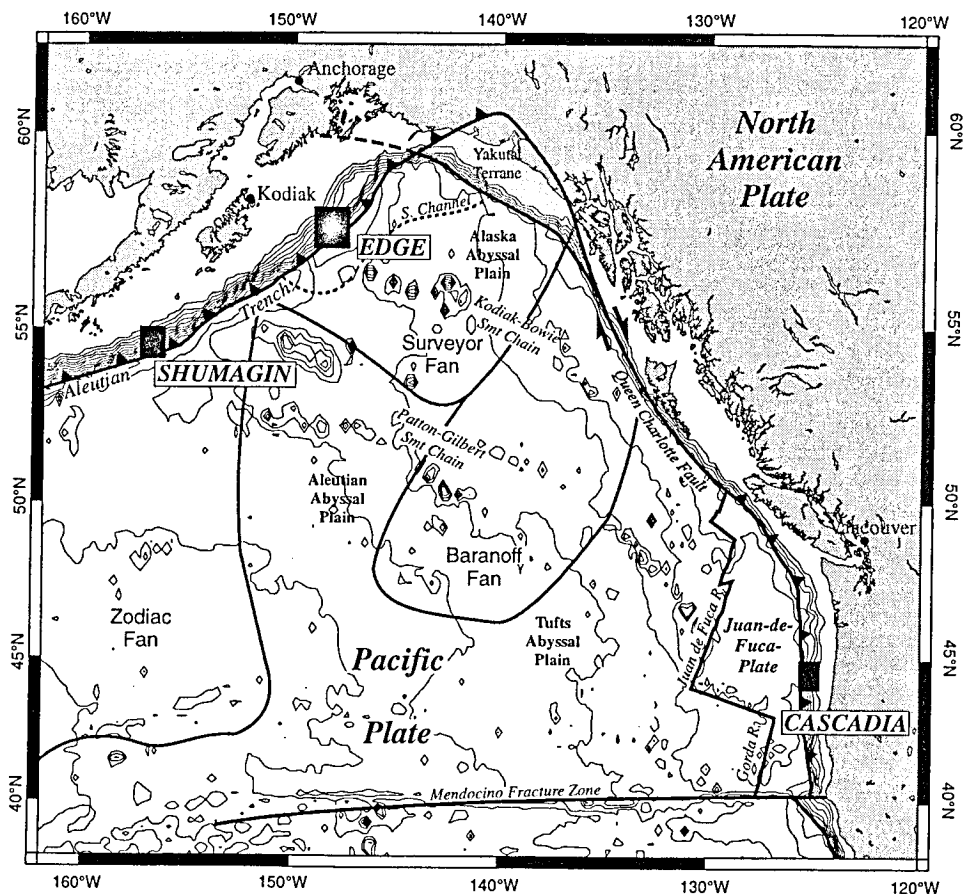
Vor Oregon wurden im nördlichen Bereich des CASCADIA-Gebietes Untersuchungen in einem Areal durchgeführt, das schon früher Ziel zahlreicher Expeditionen war (z.B. KULM et al., 1986; RITGER et al., 1987; KULM & SUESS, 1990; WESTBROOK et al., 1994). Hier läßt sich eine große petrographische, mineralogische und isotopische Diversität in den karbonatischen Präzipitationen erkennen, die speziellen morpho-tektonischen Strukturen zugeordnet werden können. Ihre Genese und Diagenese ist neben aufsteigenden methanhaltigen Fluiden insbesondere durch die Bildung und Zersetzung von Gashydrat beeinflusst (BOHRMANN et al., 1998), welche über weite Bereiche im Sediment nachgewiesen sind (z.B. WESTBROOK et al., 1994). Während SO110 konnten dabei erstmalig an der Meeresoberfläche anstehende Gashydrate und damit assoziierte Karbonate im südlichen Bereich des Untersuchungsgebietes beobachtet und geborgen werden (SUESS & BOHRMANN, 1997; BOHRMANN et al., 1998; SUESS et al., in Vorb.).

Die Beschreibung der bearbeiteten authigenen Präzipitationen und die daran durchgeführten Analysen sind hier erstmalig zusammenfassend dargestellt, wobei einige Ergebnisse bereits in Grundzügen unter Mitautorschaft des Verfassers publiziert oder in Vorbereitung sind (WALLMANN et al., 1997; SUESS et al., 1998; BOHRMANN et al., 1998; SUESS et al., in Vorb.).

## 2 Akkretionskomplexe im NE Pazifik vor Alaska und Oregon

An konvergierenden Plattenrändern, wo ozeanische Kruste unter Kontinente oder Inselbögen abtaucht, teilen sich die auf der ozeanischen Kruste lagernden Sedimente in einen akkretionierten und einen subduzierten Anteil (Abb. 2.3). Während der subduzierte Anteil im Erdmantel aufgeschmolzen wird und beträchtlichen Einfluß auf die Mantel-Entwicklung nimmt, trägt die Akkretion pelagischer Sedimente zusammen mit terrestrischen Schüttungen deutlich zum Aufbau der kontinentalen Kruste bei (V. HUENE & SCHOLL, 1993). Innerhalb dieser *Akkretionskomplexe*, die als stark deformierter und verschuppter Bereich aus einer Staffelung einzelner Rücken den Kontinentalabhang von Subduktionszonen bilden, kommt es insbesondere an den jüngsten (seewärtigen) Akkretionsrücken durch die kompressiven tektonischen Bewegungen zum Auspressen von Porenwasser (KUNERT, 1995; FRÜHN, 1995; v. HUENE et al., 1998). Dieser Mechanismus ist die wohl bedeutendste Ursache für das Venting kalter Fluide in Akkretionskomplexen. Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gebiete befinden sich innerhalb solcher tektonischen Milieus, zum einen im Bereich des nordöstlichen Aleutengraben sowie vor der Küste Oregons (Abb. 2.1).

Abb. 2.1: Karte des NE-Pazifiks, eingezeichnet ist die Lage der drei Arbeitsgebiete: *EDGE*, *SHUMAGIN* und *CASCADIA*.



Die Arbeitsgebiete *EDGE* und *SHUMAGIN* im Aleuten-Akkretionskomplex am unteren Kontinentallhang von Alaska wurden während der SONNE-Expeditionen SO96 (FLÜH & v. HUENE, 1994), SO97 (SUESS, 1994) und SO110 (SUESS & BOHRMANN, 1997) vermessen und beprobt (Abb. 2.1; 2.2). Hierbei erfolgten die Untersuchungen im westlicheren *EDGE*-Gebiet an den ersten beiden Deformationsrücken,

während das Hauptuntersuchungsareal im SHUMAGIN-Arbeitsgebiet südöstlich der gleichnamigen Inselgruppe eine Canyon-Struktur am vierten Akkretionsrücken war. Als drittes Untersuchungsgebiet wurde während der SONNE-Expeditionen SO109 und SO110 (HERZIG et al., 1997; SUESS & BOHRMANN 1997) die *CASCADIA*-Subduktionszone vor der Küste Oregons bearbeitet (Abb. 2.1; 2.10). Hier waren es der nördliche und südliche Gipfelbereich des zweiten Akkretionsrückens (Hydrate Ridge), an denen aktive Cold Vents untersucht und beprobt wurden (SUESS et al., 1997; BOHRMANN et al., 1998; SUESS et al., in Vorb.).

Das heutige Erscheinungsbild des Nordostpazifiks wird strukturell vom nordöstlichen Ausläufer des Aleuten-Tiefseegrabens bestimmt, der sich als langgestreckte Subduktionszone bogenförmig vom Kurilen-Graben vor Kamtschatka bis in den Golf von Alaska erstreckt. Im Osten wird die Subduktionszone von der dextralen Queen-Charlotte-Fault und dem östlich angrenzenden Yakutat-Terrane begrenzt (v. HUENE, 1989; Abb. 2.1). Die Bewegung der Pazifischen Platte unter die Nordamerikanische Platte im Bereich des Aleutengrabens findet ihren Antrieb durch die Krustenbildung am Juan-de-Fuca und Gorda Spreading-Rücken. Konvergenzraten von 5,4 bis 7,0 cm/a resultieren in einem NNW gerichteten Transport der Pazifischen Platte (LEWIS et al., 1988; DEMETS et al., 1990) und führen vor Alaska zur Ausbildung einer klassischen Subduktionszone mit aktivem Vulkangürtel und Tiefseegraben sowie zur Deformation meist glazigener Sedimente unter Ausbildung eines charakteristischen Akkretionskomplexes.

Innerhalb der Tiefsee-Ebene des Nordpazifiks wird die ozeanische Platte durch die beiden NW-SE streichenden Ketten der Kodiak-Bowie- und der Patton-Gilbert-Seamounts in die Alaska-, Aleuten- und Tufts-Ebene geteilt (Abb. 2.1). Im Falle der Kodiak-Bowie-Seamount Kette liegt das Entstehungszentrum am Nordende des Juan-de-Fuca Spreizungszentrums. Die weniger kontinuierliche Patton-Gilbert-Seamount Kette entstand vermutlich in einem weiter südlich gelegenen Gebiet. Die Grenzen der Tiefsee-Ebenen werden dabei von den terrigenen Schüttungen des Zodiac-, Surveyor- und Baranoff-Sedimentfächers (*Fans*) verdeckt.

Die Ablagerungen des *Zodiac-Fans*, dem ältesten der drei Sedimentfächer, begann im späten Eozän und endete vor ca. 32 Ma im Oligozän. Aus einem granitisch-metamorphen Hinterland nördlich der heutigen Insel Vancouver wurden hauptsächlich feinkörnige Turbidite in einem Channel- und Levee-System neben alttertiären, pelagischen Sedimenten auf der Pazifischen Platte abgelagert. Sie wanderten mit der Plattendrift in Richtung Norden und werden seit ca. 3-5 Ma subduziert und akkretiert (v. HUENE, 1989).

Turbiditische Festlandschüttungen des aktiven *Surveyor-Fans* und Hangsedimente verdecken den im Westen deutlicher ausgeprägten Tiefseegraben, so daß er morphologisch nicht bis in das Gebiet östlich der Insel Kodiak verfolgt werden kann. Dies ist zum einen auf das näher gelegene Festland im NE, aber auch auf den nach SW steiler werdenden Abtauchwinkel der älteren ozeanischen Platte zurückzuführen (DAVIES & HOUSE, 1979; v. HUENE, 1989). Die Schüttungen dieses Sedimentfächers begannen vor ca. 20 Ma ausgehend vom Yakutat-Terrane und dem dahinter liegenden Nordamerikanischen Schild. Als Haupttransportstruktur dient und diente der Surveyor-Channel, der an zwei bis drei Stellen die Kodiak-Bowie-Seamount Kette überquert und dessen westliches Ende heute südlich der Insel Kodiak subduziert

wird (v. HUENE, 1989; Abb. 2.2). Die in DSDP-Bohrung 178 (v. HUENE & KULM, 1973) ermittelten Sedimentationsraten belegen mit einem Wechsel von 16 m/Ma auf 94 m/Ma während des Quartärs sich drastisch ändernde Ablagerungsbedingungen infolge der Hebung und Erosion des kontinentalen Schelfs.

Als jüngster Turbiditfächer lieferte der *Baranoff-Fan* ebenso wie der ältere Surveyor-Fan hauptsächlich glazigen transportierte Sedimente unterschiedlicher Zusammensetzung aus Gebieten entlang der Küste von British Columbia und SE-Alaska.

Für die räumliche Eingrenzung potentieller Vent-Areale ist die Methandetektion in der Wassersäule eine wichtige Vorgehensweise. Die Verwendbarkeit von Methan als Tracer ergibt sich aus den generell sehr geringen Hintergrundkonzentrationen in größeren Wassertiefen. Unterhalb von ca. 1000 m Wassertiefe ist die Konzentration von CH<sub>4</sub> nach der Ausbildung eines relativ scharfen oberflächennahen Maximums bis dicht an die Nachweisgrenze abgesunken (meist <10 nL/L; pers. Mitt. REHDER) und verbleibt bei diesen niedrigen Konzentrationen durch die tiefere Wassersäule bis zum Meeresboden (SUESS et al., 1998). Durch den Austritt von CH<sub>4</sub>, als charakteristische Verbindung in Cold Vent-Fluiden erhöht sich diese Konzentration und es entsteht eine Methanwolke, ein Plume, im Meerwasser, der sich vertikal und lateral ausbreitet und durch mikrobielle Oxidation abgebaut wird (LAMMERS et al. 1995; SUESS et al., 1998). Erfolgreich wurde während der SONNE-Expeditionen SO97 (SUESS, 1994) und SO110 (SUESS & BOHRMANN, 1997) die Methandetektion zur Eingrenzung der zu untersuchenden Areale eingesetzt. Vor der Küste Oregons im Arbeitsgebiet CASCADIA (SO110) konnte dabei ein sehr ausgeprägter Methan-Plume mit Konzentrationen von mehr als 70.000 nL/L kartiert werden. Diese enormen Konzentrationen werden hier durch eine Fokussierung der Fluide entlang von Störungen und einer wahrscheinlichen Destabilisierung von Gashydrat hervorgerufen (SUESS et al., 1997; SUESS et al., in Vorb.).

## 2.1 Die Arbeitsgebiete EDGE und SHUMAGIN am nordöstlichen Aleutengraben

Die tektonische und sedimentologische Entwicklung des Golfs von Alaska wurde entscheidend beeinflusst von der Norddrift des Yakutat-Terranes und der Subduktion der heute nicht mehr vorhandenen Kula-Platte sowie dem Pazifik-Kula-Spreizungszentrum. Vor ca. 40 Ma wechselte das tektonische Umfeld der Subduktion von einer bis dahin schnellen zu einer langsameren Relativbewegung infolge einer nachlassenden Dehnungsaktivität am Pazifik-Kula Rücken. Zusammen mit dem Herandriften jüngerer ozeanischer Kruste führte dies zur Hebung des Kontinentalrandes von Alaska und bewirkte die Ablagerung paralischer und subaerischer Sedimente ab dem späten Oligozän. Die fortschreitende Hebung, angetrieben durch die Subduktion des Pazifik-Kula-Rückens und des Yakutat-Terranes vor ca. 10 Ma resultierte in der Erosion eozäner und oligozäner Sedimente sowie in einer verstärkten akkretionären und vulkanischen Aktivität (ENGEBRETSON et al., 1985). Mit dem Abschluß der Subduktion des Pazifik-Kula-Rückens vor ca. 6 Ma setzte eine bis heute anhaltende Subsidenz des Kontinentalhanges ein, wobei die Erosionsfläche aus 30 bis 6 Ma alten Einheiten von obermiozänen Sedimenten überlagert wird. Seit dem späten Miozän wurden daher rasch einsinkende Fore-Arc Becken während maximaler Vereisungsperioden mit bis zu 9 km mächtigen glazigenen Sedimenten gefüllt und zum Teil deformiert. Zunehmende



Abtauchwinkel der ozeanischen Platte von NE nach SW und die sich daraus ergebenden unterschiedlichen seismischen Aktivitäten der Subduktionszone zwischen Yakutat-Terrane und dem Ende der Halbinsel von Alaska teilt die Pazifikküste strukturell in das östliche Kodiak- und das westliche Shumagin-Segment, wobei die Grenze am SW-Ende der Insel Kodiak verläuft (v. HUENE, 1989).

Innerhalb des aus küstenparallel gestaffelten Rücken aufgebauten Akkretionskomplexes bestehen die ältesten Sedimenteinheiten aus oberkretazischen Turbiditen sowie Vulkaniten, die in direkter Nachbarschaft zum Tiefseegraben weite Gebiete an Land unterlagern. Die Dokumentation der Subduktion durch Gesteine an Land und anhand von Meeresbodenbeprobungen belegt eine semi-kontinuierliche Akkretion seit dem Känozoikum, wobei zur Zeit hauptsächlich Sedimente akkretieren, die jünger sind als ca. 3 Ma (v. HUENE, 1989).

### 2.1.1 Struktur und Entwicklung des EDGE-Arbeitsgebietes

Innerhalb des sich von NE nach SW ändernden Aleutengrabensystems befindet sich das EDGE-Arbeitsgebiet im nordöstlichen *Kodiak-Segment*, das sich vom südwestlich angrenzenden Shumagin-Segment durch eine flacher einfallende Wadati-Benioff-Zone strukturell unterscheidet (DAVIES & HOUSE, 1979; v. HUENE, 1989).

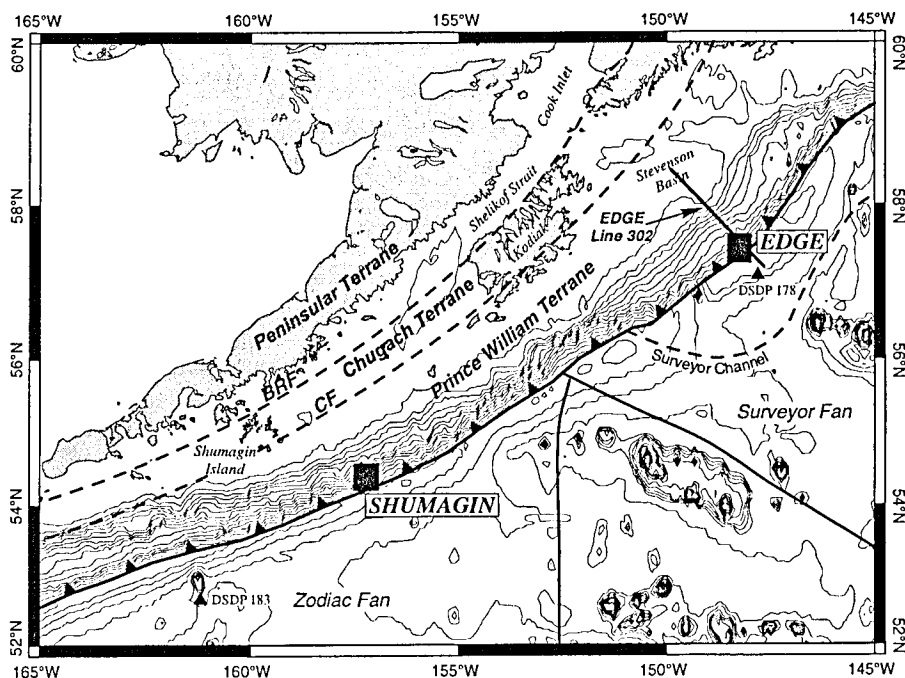


Abb. 2.2: Übersichtskarte des östlichen Aleutengrabens mit den beiden Arbeitsgebieten EDGE und SHUMAGIN und den Positionen der DSDP-Bohrungen 178 und 183 sowie dem Verlauf des seismischen Profils EDGE Line 302 (CF: Contact Fault; BRF: Border Range Fault).

Die Halbinsel von Alaska, der Schelf sowie der kontinentale Abhang werden aus drei großen Terranen gebildet, die von Südosten beginnend mit dem Prince-William-Terrane über das mittlere Chugach-Terrane nach Nordwesten zum abschließenden Peninsula-Terrane an Alter zunehmen (JONES, 1982; PLAFKER et al., 1994). Sie grenzen sich durch die südliche Contact Fault sowie die nördliche Border Range Fault gegeneinander ab (Abb. 2.2). Oberhalb des Kontinentalhanges, der durch subparallel verlaufende NE - SW streichende Akkretionsrücken gekennzeichnet ist, sind auf dem Schelf mehrere lokale

Fore-Arc-Becken mit höherer Sedimentmächtigkeit entwickelt, wobei das Cook-Inlet und das Shelikof-Strait Becken durch die Kenai-Halbinsel und die Insel Kodiak von den übrigen Becken des äußeren Schelfes getrennt werden. Hier nimmt das Stevenson-Becken mit seiner rundlichen Form über einer Diskordanzfläche aus eozänen Sedimenten ungestörte neogene Ablagerungen auf und grenzt sich gegen weitere Schelfbecken durch breite Schwellen und steil stehende Abschiebungen ab (Abb. 2.3).

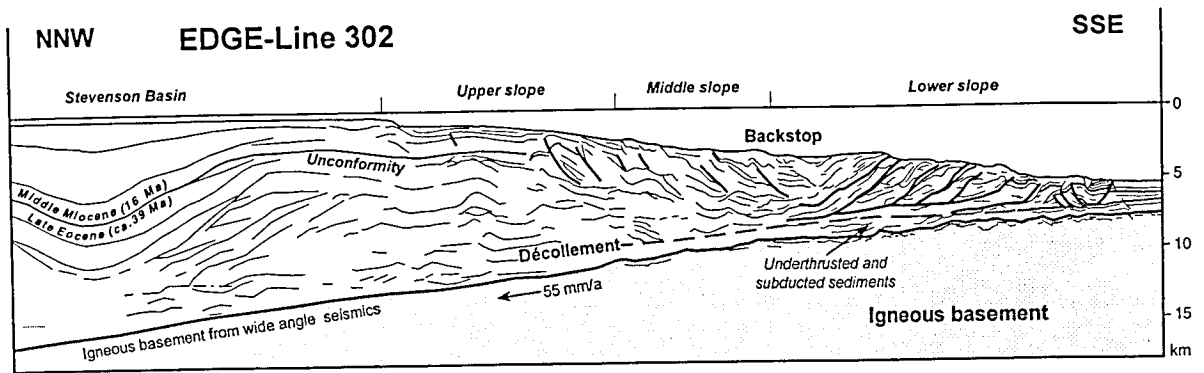


Abb. 2.3: Interpretiertes seismisches Profil der EDGE Line 302 von der Tiefsee-Ebene bis zum äußeren Schelfbereich (nach V. HUENE et al., 1998).

Biostratigraphische Korrelationen im Kodiak-Segment belegen eine relativ homogene Sedimentation vom Quartär bis zum oberen Miozän (KELLER, 1984), wobei während Interglazialzeiten die Schüttungen des Hinterlandes weitgehend von Fjorden aufgenommen wurden. Im Verlauf von Glazialzeiten kam es dagegen zu einer verstärkten Abtragung dieses Hinterlandes und zu einem meist turbiditischen Transport in distalere Gebiete. Früh- und mittelmiozäne Schichten zeigen im Vergleich zu späteren Einheiten geringmächtigere Sedimente aus neritisch bis bathyalen Wassertiefen. Die nichtmarinen Ablagerungen des späten Eozäns bis zum Oligozän beinhalten konglomeratische Sandsteinhorizonte, karbonatische Siltsteine und Kohlelagen eines verzweigten Fluß- und Delta-Systems (WOLFE, 1981). Dies deutet nach NILSEN & MOORE (1979) auf ein Auftauchen der Insel Kodiak im Oligozän hin.

Der Akkretionskomplex im unteren Hangbereich (Abb. 2.3; 2.5) besteht aus Sedimenten des Surveyor-Fans, Grabenfüllungen glazialer und interglazialer Schüttungen vom Festland sowie Hangablagerungen. Strukturell zeigen die Sedimente des Tiefseegrabens eine Mächtigkeitsvariation zwischen subduzierten und akkretionierten Einheiten mit einer Gesamtdicke von bis zu 5 km (Abb. 2.3). Hiervon machen die subduzierten Einheiten durch Underplating den Hauptteil des Akkretionskomplexes mit 3 und 5 km Mächtigkeit aus. Als Sedimente sind vor allem pelagische Tone und siltig bis feinsandige Turbidite abgelagert, die in DSDP-Bohrung 178 (V. HUENE & KULM, 1973) neben zwei karbonatreichen Horizonten in 435 m und 742 m Tiefe erbohrt wurden. Der obere dieser beiden Horizonte entspricht einem karbonatisch zementierten feinsandigen Schluffstein des späten Pliozäns, der in siltigen Tonsteinablagerungen zwischengelagert ist. Der untere Horizont aus dem frühen Miozän stellt dagegen eine Wechsellagerung von vier Kalklagen unterschiedlicher Farbe (olivgrau bis grauorange) mit Tonsteinintervallen dar.

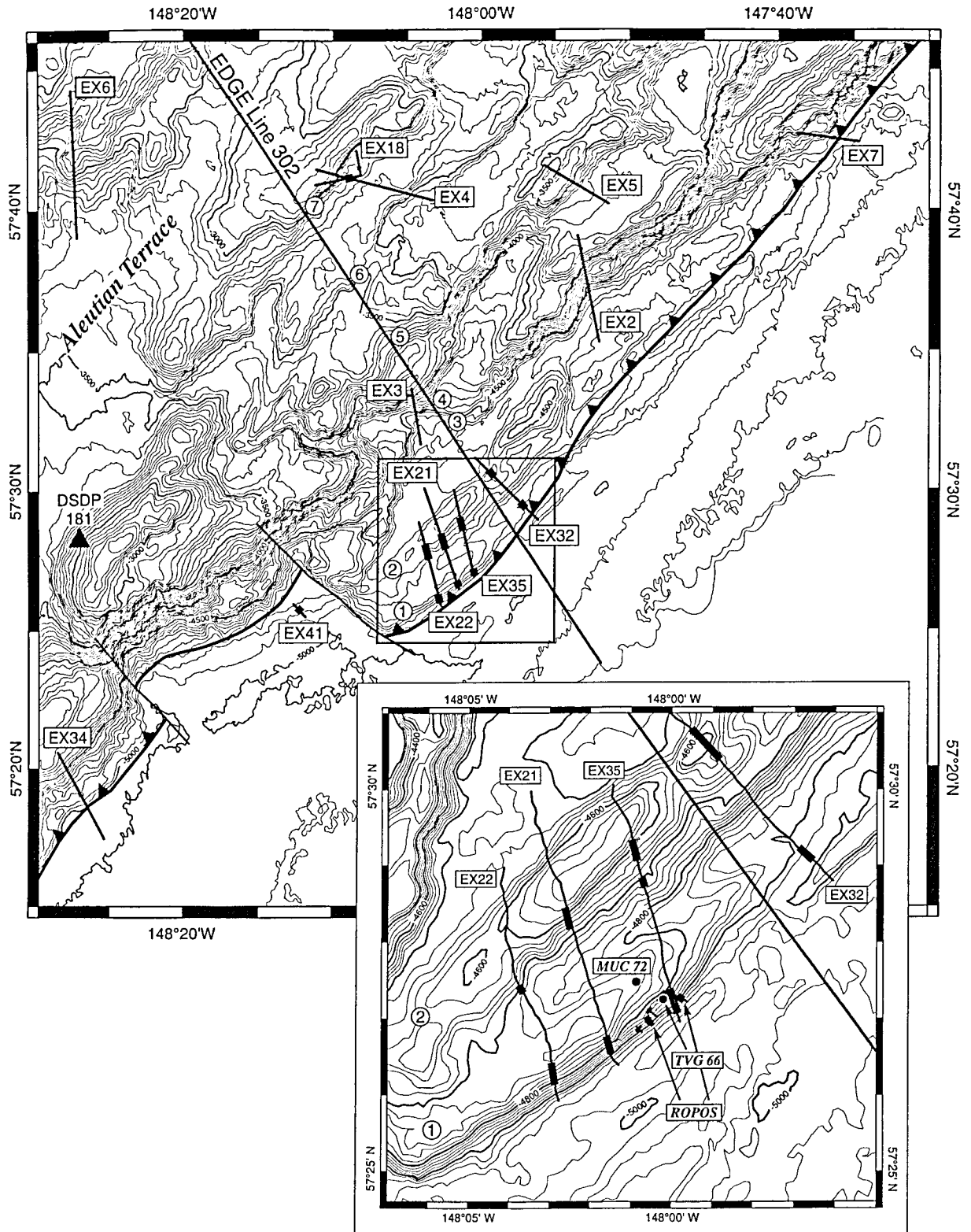
Geophysikalische Interpretationen der seismischen Linie EDGE 302 zeigen als jüngste Bildung einen neogenen Akkretionsbereich mit ausgeprägt SE-vergenten Überschiebungsbahnen. Als Grenze zwischen

den akkretionierten und subduzierten Einheiten verläuft die Hauptüberschiebungsbahn des Décollements innerhalb der Sedimente des Surveyor-Fans (Abb. 2.5). Oberhalb der neogenen Akkretionszone vollzieht sich im mittleren Hang ein Übergang von SE- zu NW-vergenten Überschiebungsbahnen, der bis zum äußeren Schelfrand reicht. Aufgrund seiner höheren Konsolidierung wirkt dieser Übergangsbereich als eine Art Widerlager (Backstop) für die neogenen Sedimente des unteren Akkretionskomplexes (YE et al., 1997, v. HUENE et al., 1998).

Im EDGE-Arbeitsgebiet zeigt sich in der bathymetrischen Karte eine Staffelung parallel zur Subduktionszone verlaufender Rückenstrukturen mit einem generellen Streichen in NE-SW-Richtung (Abb. 2.4). Der Übergang zwischen der pazifischen Platte und dem Kontinentalhang ist aufgrund der hohen Sedimentakkumulation des Surveyor-Fans sowie durch turbiditische Schüttungen vom Festland nicht als morphologische Depression ausgeprägt. Entlang der Kollisionsnaht erfolgt im Südwesten des untersuchten Gebietes ein sprunghafter Versatz der Subduktionszone um ca. 8 km (Abb. 2.4), was nach v. HUENE (1998) auf die Subduktion eines Seamounts zurückgeführt werden kann. Dabei wurden die ersten drei Rückenstrukturen soweit zusammengeschoben, daß ein steiler Anstieg direkt vom Niveau der ozeanischen Platte bis zum vierten Akkretionsrücken erfolgt. In diesem Gebiet wurden in der DSDP-Bohrung 181 bis zur Endteufe von 370 m deformierte Sedimentschichten aus Tonen in Wechsellagerung mit Sandlagen erbohrt, die zum Teil gröbere glazial transportierte Komponenten aufweisen (v. HUENE & KULM, 1973).

Nordöstlich dieser Kollisionszone zeichnen sich die zwei schmalen und relativ kurzen Antiklinalstrukturen des ersten und zweiten Akkretionsrückens ab, die im SW durch die Spur des subduzierten Seamounts begrenzt werden und nach NE langsam abtauchen. Diese im Streichen nicht weiter zu verfolgenden Antiklinalstrukturen entsprechen einer lokalen Akkretion von Sedimenten, die dem steilen Anstieg des dritten Rückens im SE seewärts vorgelagert wurden (Abb. 2.4). In nordöstlicher Richtung werden die Sprunghöhen und Flankensteigungen der im Alter zunehmenden Rückenstrukturen immer flacher, bis sich schließlich jenseits des siebten Anstiegs die Verebnungsfläche der Aleuten-Terrasse anschließt. Generell zeigen die seeseitigen Flanken ein steileres Einfallen als die zum Kontinent gewandten Seiten, was auf eine Sedimentation der Synklinalen zwischen den antiklinalen Akkretionsrückens, einen SE-vergenten Faltenbau als auch auf eine verstärkte Hangerosion zurückgeführt werden kann. Die interpretierten seismischen Profile in den Abb. 2.3 und 2.5 (v. HUENE et al. 1998) zeigen, daß nahezu jede Rückenstruktur durch eine Frontüberschiebung von später akkretierten unterlagernden Sedimenteinheiten getrennt wird, wobei sie als listrische Überschiebungsbahnen im Décollement zusammenlaufen.

Die Untersuchungen während der Expeditionen SO97 und SO110 erfolgten hauptsächlich an den ersten beiden Rückenstrukturen in einer Wassertiefe zwischen 4540 und 4960m (Abb. 2.4). Innerhalb dieses Bereichs ist durch die rezente Akkretion der wasserhaltigen Sedimente der ozeanischen Platte und des Kontinentalhangs der tektonisch induzierte Fluidfluß am größten (KUNERT, 1995, v. HUENE et al. 1998).



**Abb. 2.4:** Bathymetrische Karte des EDGE-Arbeitsgebietes südöstlich der Insel Kodiak, in dem während der SONNE-Expeditionen SO96, 97 und 110 Untersuchungen durchgeführt wurden. Die schwarzen breiter dargestellten Passagen entlang der EXPLOS- (EX) und ROPOS-Profile zeigen Bereiche, in denen aktive Vent-Felder zu beobachten waren. Im Sediment des TV-Greifers 66 (TVG 66) konnten Baryt- und Mg-Calcit-Präzipitate innerhalb eines aktiven Ventfeldes beprobt werden. Als Referenzstation eines nicht Vent-beeinflußten Milieus diente die Station MUC 72.

Das Décollement als Grenze zwischen subduzierten und akkretionierten Sedimenten der ozeanischen Platte wird dabei als ein wichtiger Transportweg zur Entwässerung der tiefer versenkten Einheiten des Akkretionskomplexes angesehen (v. HUENE et al., 1998). Der erste Akkretionsrücken in einer minimalen Wassertiefe von ca. 4700 m taucht dabei nach NE bis auf eine Tiefe von 4900 m flach ab. Er wird überragt vom dreigeteilten zweiten Rücken, dessen nordöstlichster Gipfel bis in eine Wassertiefe von 4480 m aufsteigt. Hauptsächlich erfolgten die Beobachtungen zwischen dem südwestlichen Gipfel des zweiten und der nordöstlichen Hälfte des ersten Rückens, wobei die größte Ventaktivität an der vordersten SE Flanke beobachtet wurde, so daß sich die Beprobung von Vent-Feldern ausschließlich auf diesen Bereich konzentrierte (Abb. 2.4).

Während SO97 konnte im oberen Flankenbereich des ersten Akkretionsrückens ein dicht besiedeltes Vent-Feld mit dem TV-Greifer geborgen werden (TVG 66). Als Referenzstation für ein nicht Vent-beeinflußtes Sediment wurde auf der schmalen NE-Flanke des ersten Rückens eine Multicorer-Beprobung durchgeführt (MUC 72; Stationsdaten siehe Anhang). Die sich hier manifestierenden Vent-Phänomene werden in Kapitel 4 beschrieben.

### 2.1.2 Fluidentwässerung und Cold Vent-Beobachtungen im EDGE-Arbeitsgebiet

Die Untersuchungen zur Fluidentwässerung in Akkretionskomplexen von Subduktionszonen nicht nur im Aleutengraben stützen sich zum einen auf geophysikalische Berechnungen der Porenraumreduktion, die über die Zunahme der seismischen Geschwindigkeit aus Laufzeitkurven gewonnen wird (KUNERT, 1995; FRÜHN, 1995; v. HUENE et al., 1998). Bei dieser großskaligen Abschätzung ist es nicht möglich, Aussagen über eine genaue Vent-Lokation zu erhalten. In Bezug auf den Akkretionskomplex liefern sie jedoch sehr gute Hinweise auf die potentiell aktivsten Fluidgebiete, wodurch die gezielte Suche wesentlich kleinräumiger gestaltet werden kann. Neben dieser seismischen Abschätzung gibt die direkte Messung an einem Vent-Feld einen Hinweis auf die aktuelle Ausstromrate (LINKE et al., 1994), die darum 'nur' eine Momentaufnahme eines nicht kontinuierlich arbeitenden Systems ist (CARSON & SCREATOR, in Vorb.). Solche Untersuchungen zur direkten Messung setzen voraus, daß innerhalb des seismisch klar abzugrenzenden Hauptentwässerungsareals die eigentlichen, räumlich sehr begrenzten Fluidaustrittsstellen gefunden werden und die Positionierung der Meßgeräte direkt über einem Vent-Feld gelingt (SUESS, 1994; SUESS & BOHRMANN, 1997; BOHRMANN et al., 1997). Neben der direkten Meßmethode über Strömungssensoren kann aufgrund der sich ändernden chemischen Zusammensetzung des Wassers innerhalb einer Probenkammer, die über einem Vent-Feld abgesetzt wird (LINKE et al., 1994), auf die Ausstromrate geschlossen werden (WALLMANN et al., 1997).

Zur geophysikalisch modellierbaren Fluidentwässerung wurden im Bereich des EDGE-Arbeitsgebietes in jüngerer Zeit Untersuchungen und Berechnungen von KUNERT (1995), FRÜHN (1995) und v. HUENE et al. (1998) durchgeführt, die zum Teil auf das vom U.S. Geological Survey erarbeitete seismische Profil der EDGE-Line 302 (MOOR et al., 1991) zurückgreifen. Abb. 2.5 zeigt den südlichsten Teil dieses Profils im Detail mit den von v. HUENE et al. (1998) dargestellten Entwässerungsraten.

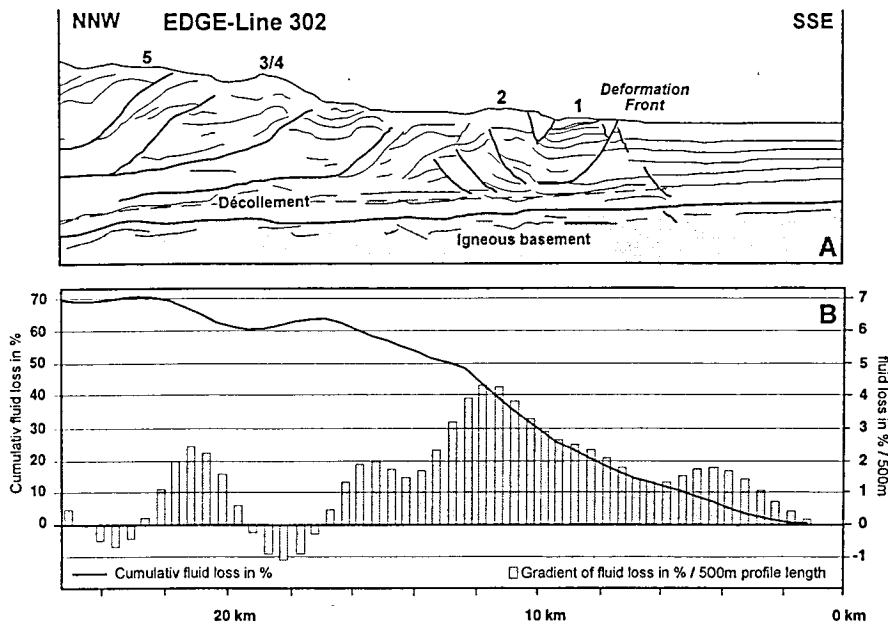


Abb. 2.5: A, Interpretation des seismischen Profils EDGE 302 von der Tiefsee-Ebene bis über den 3. Akkretionsrücken [oben]. In B zeigen die grauen Balken die prozentuale Entwässerung je 500 m Profillänge, sowie den kumulativen Fluidverlust als schwarze Kurve (nach V. HUENE et al., 1998).

Es wird deutlich, daß infolge der Kompression der jüngsten und damit wasserhaltigsten Sedimente ein wesentlicher Anteil des Fluidtransports im Bereich der ersten beiden Akkretionsrücken erfolgt, und daß dieser schon vor der eigentlichen Subduktionszone einsetzt. KUNERT (1995) berechnete aus mehreren seismischen Linien den Fluidverlust für einen ca.  $4 \text{ km}^2$  großen Bereich dieser 'aktiven' Vent-Zone auf ca. 20.000 l/Tag ( $0,005 \text{ l/m}^2\text{Tag}$ ). Im Gegensatz dazu ermittelten WALLMANN et al. (1997) über die Sauerstoffzehrungsraten von in situ Messungen an einem Vent-Feld einen Fluidfluß von  $5,52 \text{ l/m}^2\text{Tag}$ . Ein wesentlicher, die chemischen Stoffflüsse verändernder Parameter ist nach WALLMANN et al. (1997) die Pumpleistung (Bioirrigation) der Ventfauna, die nicht die Ursache für das Fluid-Venting ist, aber vermutlich aktiv zu einer Fokussierung der ausströmenden Fluide und einer Erhöhung des Stoffumsatzes führt.

Aus den geophysikalisch und geochemisch bestimmten Entwässerungsraten ergibt sich für großskalige Bilanzierungen über Stofftransporte, Senken und Quellen ein nicht unerheblicher Unterschied. Die geophysikalisch bestimmten Werte geben dabei einen Eindruck über die Gesamtentwässerung des Akkretionskomplexes, die fokussiert wird und nur in einem Bruchteil der Gesamtfläche aus dem Meeresboden ausströmt. Hingegen geben die geochemisch oder die über Strömungssensoren bestimmten Flußraten den augenblicklichen Ausstrom der fokussierten Fluidquellen an.

Anhand der Videoaufzeichnungen vom Meeresboden entlang der EXPLOS-Profile im Arbeitsgebiet EDGE bestimmte SAHLING (1997) den Flächenanteil aktiver, fokussierter Fluidaustrittsstellen indirekt über die Besiedlungsdichte der Vent-spezifischen Muschel *Calymene phaseoliformis* auf 0,08 % der untersuchten Fläche (Abb. 2.4). Legt man diesen Wert zugrunde und kalkuliert aus dem seismisch bestimmten Fluidfluß von  $0,005 \text{ l/m}^2\text{Tag}$  für die gesamte Fläche des gleichen Gebietes (KUNERT, 1995) die Ausstromrate der lokalen Vent-Gebiete auf nur 0,08 % der Fläche, ergibt sich eine Ausstromrate von  $6,25 \text{ l/m}^2\text{Tag}$ . Dieser Wert stimmt sehr gut mit der von WALLMANN et al. (1997) bestimmten Rate von

5,52 l/m<sup>2</sup>Tag überein und belegt, daß geophysikalisch und geochemisch bestimmte Fluid-Förderungsraten sehr wohl miteinander zu vereinbaren sind (SUESS et al., 1998).

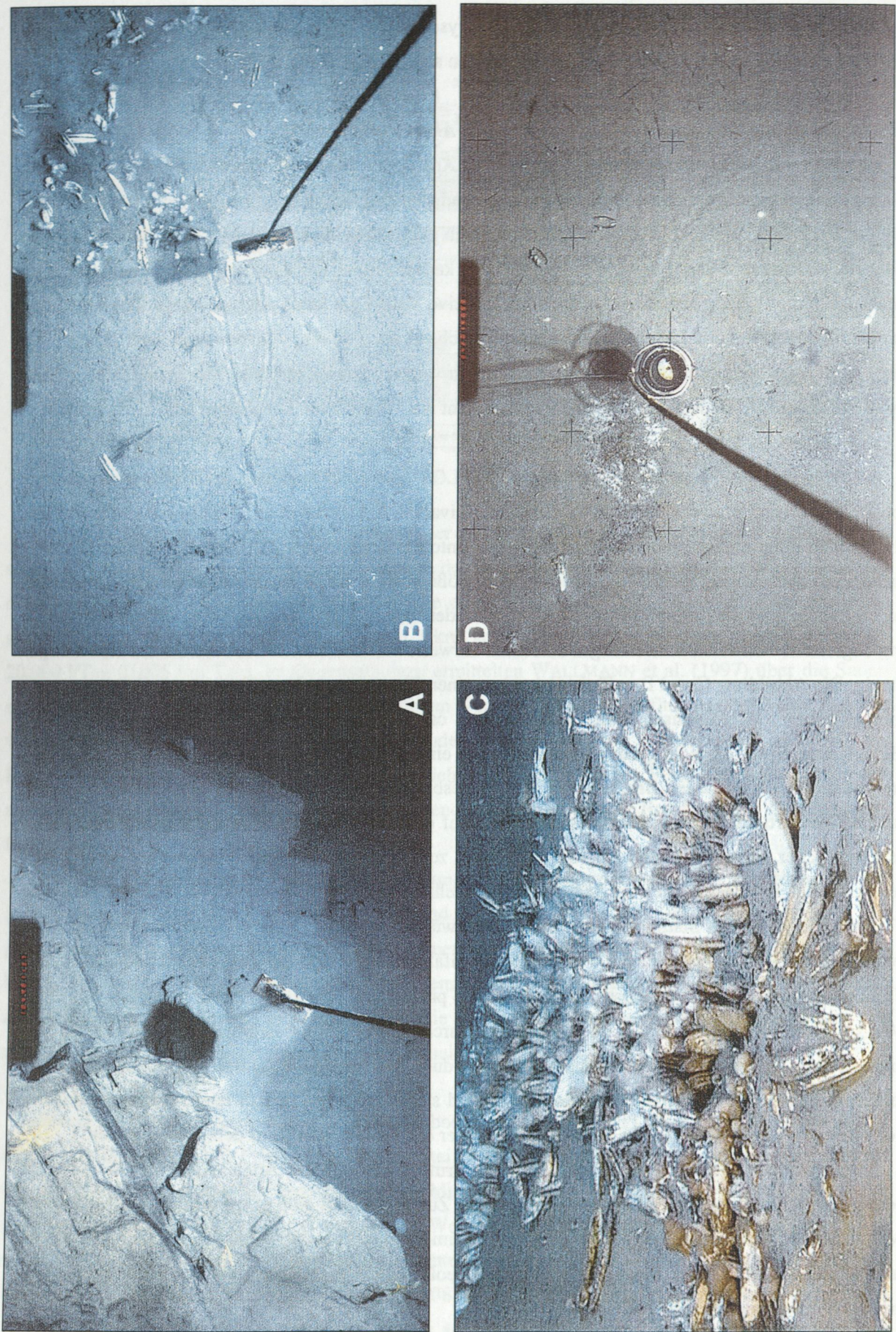
### *Direkte Vent-Untersuchungen an den ersten beiden Akkretionsstrukturen*

Im Laufe von Videobeobachtungen während der Ausfahrten SO96, 97 und 110 wurde deutlich, daß die wirklich aktiven Bereiche auf eine meist nur quadratmetergroße Fläche beschränkt sind. Dies zeigt sich im Vergleich zum CASCADIA-Gebiet wesentlich prägnanter, da infolge der hohen Wassertiefe von mehr als 4000 m und damit unterhalb der CCD das karbonatische Schalenmaterial der Ventfauna nach ihrem Absterben relativ schnell aufgelöst wird. Inaktive Vents, die keine oder zu wenig Fluide fördern, um die chemoautotrophe Lebensgemeinschaft ausreichend zu ernähren, können somit nach einiger Zeit nicht mehr vom umgebenden Sediment unterschieden werden. Dieser 'normale' Meeresboden zeigt über weite Passagen eine Bedeckung aus weichem Sediment mit vereinzelt Dropstones oder Hangschutt.

Als typische Vent-Fauna konnte entlang der EXPLOS- und TVG-Stationen die charakteristische Muschel *Calyptogena phaseoliformis* (Vesicomidae, Bivalvia, MÉTIVIER et al., 1986) beobachtet werden, die als halb eingegrabene Individuen an der Sedimentoberfläche siedeln (Tafel II.1 B, C und D). Aufgrund ihrer halb-eingegrabenen Lebensweise, der Größe von bis zu 20 cm und ihrer weißen, bohnenförmigen Schale sind sie die auffälligsten Organismen der beobachteten Vent-Gebiete. Ihr meist räumlich eng begrenztes Auftreten in nestartigen Kolonien verweist auf ein fokussiertes Ausströmen H<sub>2</sub>S-haltiger Fluide. Die Abbildung C und D in Tafel II.1 geben einen Eindruck von Vent-Feldern mit *Calyptogena* im Aleutengraben. Im Gegensatz dazu lebt die nur ca. 6 cm lange, gedrungene Gattung *Acharax* (Solemyidae, Bivalvia; nicht genauer bestimmte Art) eingegraben im Sediment und ist daher weitgehend unsichtbar bei der visuellen Beobachtung des Meeresbodens. Meist zeigten sich tote Individuen, deren dunkles lederartiges Peristrakum der Außenschale auf der Sedimentoberfläche zu erkennen war. Durch paarige Löcher, die als Ein- und Ausstromöffnungen zum Durchpumpen von Bodenwasser genutzt werden, kann auf ihr Vorkommen im Sediment rückgeschlossen werden. Zusätzlich zu Bivalven sind eine Vielzahl von Arten des Stammes Pogonophora (Bartwürmer) an oder in der Nähe aktiver Vents in allen untersuchten Gebieten beobachtet worden, die ebenfalls chemoautotroph von reduzierten chemischen Verbindungen leben und von ausströmenden Fluiden profitieren. Vor Alaska fielen besonders *Spirobranchia* sp. durch ihre Größe (50 cm hoch, ca. 4 mm Durchmesser) und die hellrote Tentakelkrone auf. Sie bildeten eine Zone aus relativ dicht stehenden Individuen, die häufig ein zentrales Muschelfeld umrandeten. Durch ihre eingegrabene Lebensweise sind sie in der Lage, in H<sub>2</sub>S-reiche Sedimenthorizonte vorzudringen. Die Aufnahme von O<sub>2</sub> erfolgt dabei über die Tentakelkrone aus dem Bodenwasser.

Neben chemoautotrophen Muscheln und Bartwürmern sind weitere Arten endemisch an diese Lebensgemeinschaft gebunden (Polychaeta, Actinaria). Zusätzlich sind eine ganze Anzahl weitgehend räuberisch lebender Arten wie *Bayerius arnoldi* (Buccinidae, Gastropoda; Tafel II.1 C) oder *Munidopsis subsquamosa* (Galatheididae, Decapoda, Crustacea) beobachtet und geborgen worden, die als Aasfresser von der Vent-Gemeinschaft profitieren.

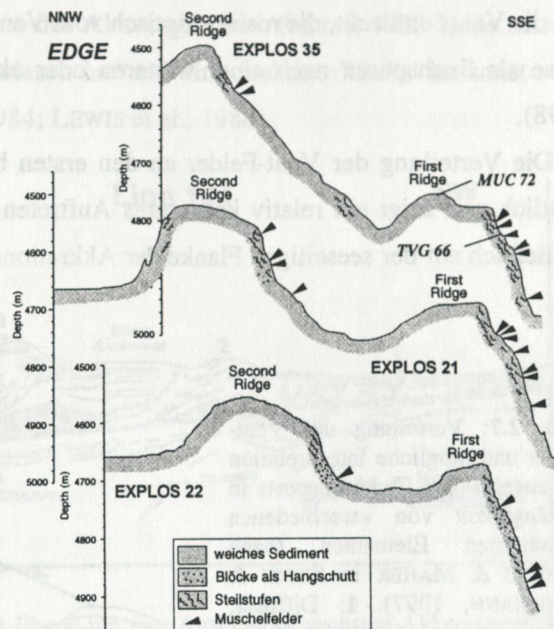




Tafel II.1



Die Beobachtungen am Meeresboden im Verlauf von 13 EXPLOS-Profilen erstreckten sich zwischen 2700 und 5000 m Wassertiefe über ein ca. 1500 km<sup>2</sup> großes Gebiet (Abb. 2.4). Beginnend mit Untersuchungen an höher gelegenen Rücken stellte sich während der fortschreitenden Beobachtung heraus, daß aktive Vent-Gebiete nur an den ersten beiden Rückenstrukturen wiederholt zu finden waren, worauf sich die weiteren Untersuchungen auf ein ca. 100 km<sup>2</sup> großes Gebiet beschränkten (SUESS, 1994; SUESS & BOHRMANN, 1997; SUESS et al., 1998). Als einziger Hinweis für Venting an höheren Rückenstrukturen wurden während EXPLOS-Profil 18 am siebten Deformationsrücken einige Schalen von *Calyptogena* beobachtet (SAHLING, 1997). Im selben Gebiet zeigten sich bei Methananalysen in der Wassersäule eine wenn auch kleine, aber signifikante Anomalie, die eine weitere Verbreitung von Vent-Feldern vermuten lassen könnte (SUESS, 1994).



**Abb. 2.6:** Beobachtungen während der EXPLOS-Profilfahrten zeigen ein bevorzugtes Auftreten aktiver Vent-Felder (Muschelfelder) unterhalb von Steilstufen an der seewärtigen Flanke der Akkretionsrücken. Die Positionen der Station MUC 72 und TVG 66 sind auf das EXPLOS 35 Profil projiziert.

Aus den gesamten Untersuchungen ergab sich eine klare Verbindung zwischen geologisch / morphologischen Strukturen und dem Auftreten von Vent-Feldern. Bevorzugt an den seeseitigen Flanken der Rücken bilden erosive Steilhänge mit Ausbissen geschichteter, kompakter Sedimenteinheiten bis zu 30 m hohe Steilstufen (Tafel II.1 A), an deren Fuß Vent-Felder signifikant gehäuft anzutreffen waren. Diese hohen Steilstufen deuten ebenso wie kleinere, zum Teil nur dm hohe Absätze auf ein sehr flaches Einfallen der Schichten nach SE hin (ORANGE & MAHER, 1997).

**Tafel II.1:** Bilder vom Meeresboden aus den Arbeitsgebieten des Aleuten-Akkretionskomplex (Länge des Voreilgewichts und Durchmesser des Kompaß ca. 20 cm).

A: Typische Steilstufe mit Schichtausbissen, wie sie in allen Arbeitsgebieten entlang der Aleuten-Subduktionszone beobachtet wurden (Arbeitsgebiet SHUMAGIN; SO110 EXPLOS).

C: Dicht besiedeltes, linienhaftes Vent-Feld im EDGE-Arbeitsgebiet am ersten Akkretionsrücken. Auf *Calyptogena* zeigt sich eine Besiedlung mit Actinaria. Im Vordergrund Gastropoden der Familie Buccinidae (aus SUESS et al., 1998).

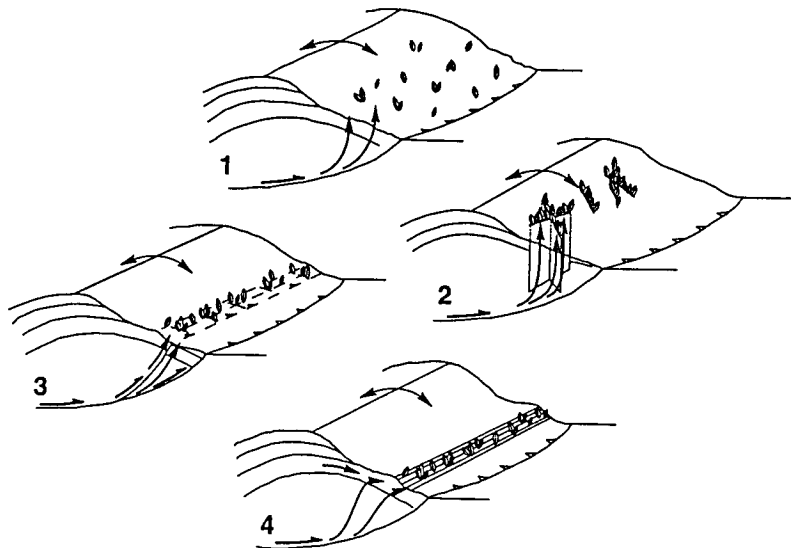
B: Kleines aktives Vent-Feld mit der charakteristischen Vent-Muschel *Calyptogena phaseoliformis* und ihren häufiger beobachteten V-förmigen Kriechspuren (Arbeitsgebiet UGAK; SO110 EXPLOS).

D: Fleckenhafte raue Sedimentoberflächen verweisen im SHUMAGIN-Gebiet auf eine karbonatische Zementation des Sediments. Die weißen Säume entsprechen wahrscheinlich Bakterienkolonien, die wesentlich zur Karbonatfällung beitragen (SO97 EXPLOS).

Die kompressive Tektonik zeichnet sich dabei als Schersystem in Form einer Kreuzklüftung in den kompakten Einheiten ab. Dies ist verantwortlich für das verstärkte Auftreten von Hangschutt in Form von dm-großen Blöcken unterhalb solcher Hänge, wodurch sich die erosiven Prozesse im höheren Hangbereich abbilden. Charakteristischerweise konnte dies in den EXPLOS-Profilen 21, 22, 32, 35 und der ROPOS-Tauchfahrt beobachtet werden (Abb. 2.4 und 2.6). Einzelne, aber auch linienhaft aufgereiht vorkommende *Calyptogena*-Vent-Felder befinden sich dabei innerhalb eines mit Sediment bedeckten Bereiches am Fuße der Steilhänge. Sie erreichen eine Größe von weniger als einem bis zu wenigen m<sup>2</sup> und sind relativ zu ihrer Ausdehnung mit durchschnittlich ca. 160 Individuen eher dünn besiedelt (SAHLING, 1997). Häufiger sind sie von einer äußeren, mit Pogonophoren besiedelten Zone umschlossen, deren Vorkommen ein diffuseres Venting vermuten läßt. Immer wieder wurden Kriechspuren von *Calyptogena* um die Vents entdeckt, die meist elliptisch vom Vent weg und wieder zurück verliefen; eventuell könnten diese als Suchspuren nach einer weiteren oder aktiveren Fluidquelle gedeutet werden (SUESS et al., 1998).

Die Verteilung der Vent-Felder an den ersten beiden Rückenstrukturen wird aus Abb. 2.4 und 2.6 deutlich und zeigt ein relativ konstantes Auftreten entlang von zwei diskreten Tiefenniveaus fast ausschließlich auf der seeseitigen Flanke der Akkretionsrücken.

Abb. 2.7: Verteilung der Vent-Felder und mögliche Interpretation des zugehörigen Fluidtransports in Abhängigkeit von verschiedenen tektonischen Elementen (nach ORANGE & MAHER in SUESS & BOHRMANN, 1997). 1: Diffuser, unsystematischer Ausstrom. 2: Fokussierung entlang von streßinduzierten Scherklüften. 3: Linienhafter Fluidfluß entlang von abzweigenden Störungen. 4: Linienhaftes Ausströmen entlang ausbeißender und permeabler Sedimentschichten.

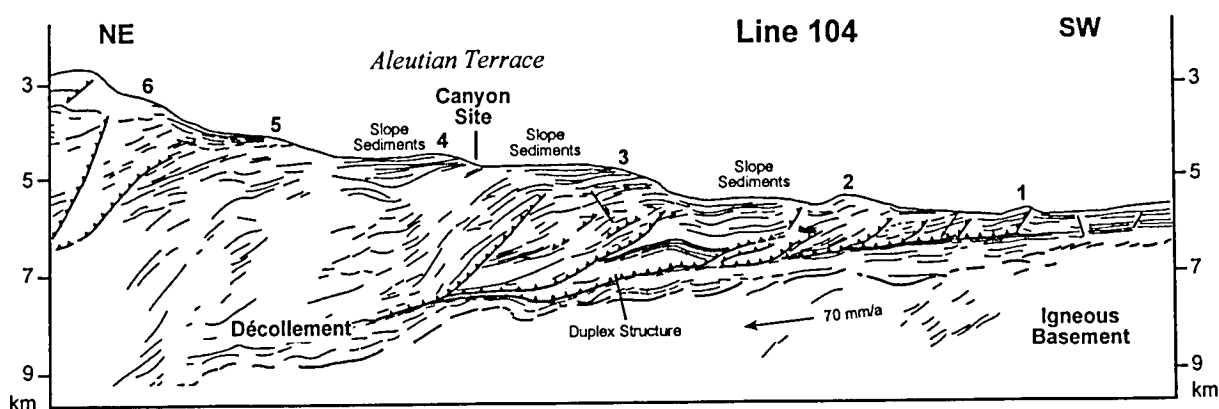


Dieses schon im großen Maßstab angedeutete linienhafte Vorkommen konnte insbesondere während eines ROPOS-Einsatzes am ersten Rücken direkt beobachtet werden. Hier zeigte sich eine linienhafte Aneinanderreihung kleinerer Felder über eine Länge von 30 bis 40 m. ORANGE & MAHER (1997) deuten dies unter anderem als einen Fluidtransport entlang von Störungen oder Kluftsystemen (Abb. 2.7). Das signifikante Auftreten der Vent-Felder unterhalb hoher Steilstufen könnte ebenso auf eine Fokussierung der Fluide entlang von permeablen Sedimenteinheiten mit einem Ausströmen am Fuße dieser Abbrüche hindeuten. Eine tektonisch bedingte Verteilung von Vent-Feldern beschreiben auch CHAMOT-ROOKE et al. (1992) anhand seismischer und direkter Meeresboden Untersuchungen aus dem Nankai-Akkretionskomplex. Hier bewirken flache Überschiebungsbahnen eine Fokussierung der Fluide (Abb. 2.7, 3), wobei diese sowohl am Ausbiß der Störung sowie entlang kleiner Kluftsysteme aufsteigen und

oberhalb des Ausbisses ausströmen. Eindeutig belegen OGAWA et al. (1996) eine Aufreihung von *Calypstogena*-Kolonien entlang von En-échélon-Störungen im Japan-Graben, so daß ein entscheidender Teil der Fluid-Fokussierung auf struktureologische Gefüge zurückgeführt werden kann.

### 2.1.3 Struktur und Entwicklung des SHUMAGIN-Arbeitsgebietes

Der strukturelle Aufbau des SHUMAGIN-Segments unterscheidet sich von dem des Kodiak-Segments durch die Subduktion einer älteren und steiler abtauchenden ozeanischen Platte zusammen mit den auflagernden Sedimenten des nicht mehr aktiven Zodiac-Fan-Systems. Gleichzeitig ändert sich hierdurch die seismische Aktivität der Kollisionszone, was nach SYKES (1971) die Untergliederung des Akkretionskomplexes vor Alaska definiert. Gerade der Bereich zwischen 157° und 161° W um das Arbeitsgebiet SHUMAGIN ist ein Abschnitt in der Subduktionszone des Aleutengrabens, der seit 1903 keine seismische Aktivität in Form von Erdbebenstätigkeit aufgewiesen hat und eine inaktive 'Lücke' im sonst seismisch aktiven Subduktionsprozeß darstellt (JACOB, 1984; LEWIS et al., 1988).



**Abb. 2.8:** Seismisches Profil der Linie 104 von der Tiefsee-Ebene bis zum Anstieg des sechsten Akkretionsrückens (nach BRUNS et al., 1986) mit der projizierten Lage des hauptsächlich untersuchten Canyons zwischen dem dritten und vierten Akkretionsrücken.

Im Gegensatz zum Kodiak-Segment sind die internen geologischen Strukturen im Shumagin-Segment vom Schelf bis zum mittleren Teil des Kontinentalhanges besser zu verfolgen, was nach BRUNS (1986) und v. HUENE (1986) auf eine geringere Deformation der eozänen bis mittel-miozänen Sedimente hinweist. Ähnlich wie im EDGE-Gebiet ist seewärts dieses relativ ungestörten Bereiches ein Backstop für die jüngeren Hangeinheiten ausgebildet, wodurch sich ein deutlicher Übergang zum SSE-vergenten Schuppenbau des unteren Kontinentalhanges ergibt (Abb. 2.8). Die seismische Profil-Linie 104 von der ozeanischen Platte bis auf den Schelf zeigt für diesen jüngsten Bereich eine Abfolge von drei Akkretionsrücken, die während der letzten 3 Ma akkretiert wurden und dabei eine Reduktion des Porenraumes von 25 bis 50 % erfuhren (v. HUENE, 1989). Unterlagert wird dieser Schuppenbau von 1 - 2 km-mächtigen eozänen bis oligozänen Sedimenten des Zodiac-Fans, an deren Top unterhalb des Décollements nach BRUNS et al. (1987) ein seismischer Reflektor verläuft, der wahrscheinlich mit einem in DSDP-Bohrung 183 erbohrten Karbonathorizont zu korrelieren ist (CREAGER et al., 1973). Dieser aus Nannofossilien bestehende Kalk des frühen Oligozäns ist der obere von zwei Karbonathorizonten, wobei die frühere



eozäne Karbonatlage ebenfalls durch die Ablagerung von Nannofossilien dominiert ist, die in kalk- und eisenreiche Tonlagen eingeschaltet wurden (CREAGER et al., 1973).

Strukturell wird der seewärts vergente jüngste Teil des Akkretionskomplexes zusätzlich von einer Rampenüberschiebung zwischen dem zweiten und dritten Rückenanstieg in Form einer Duplex-Struktur aus Sedimenten des Zodiac-Fans von unten weiter aufgebaut. Oberhalb des dritten Rückens zeichnet sich die Verebnungsfläche der Aleuten-Terrasse deutlich bis zum fünften Anstieg ab. Auf ihr sind Hangsedimente in den Synklinalen nordwestlich und südöstlich des vierten Rückens abgelagert (Abb. 2.8). Dieser vierte Akkretionsrücken war bei den Untersuchungen im SHUMAGIN-Gebiet das Hauptziel der Untersuchungen.

Geologisch besteht der Akkretionskomplex des SHUMAGIN-Segmentes aus kretazischen bis quartären Sedimenten, wobei die ältesten Gesteine aus Sand- und Siltsteinen zusammen mit Grauwacken im Tiefseegraben und am unteren kontinentalen Abhang sedimentiert wurden. Kompositionell entsprechen diese an Land aufgeschlossenen und von paläozänen Intrusionen durchsetzten Gesteine denen des Kodiak-Segmentes. Für den Zeitraum ab dem Eozän belegen marine Proben dagegen eine Sedimentablagerung im Hangbereich, wobei für die Zeit vom Oligozän bis zum mittleren Miozän eine seismisch zu erkennende Erosionsdiskordanz in den Ablagerungen des Schelfs ausgebildet ist, die mit der des Kodiak-Segments korreliert werden kann. Hangabwärts zu jüngeren Einheiten geht diese Diskordanzfläche in eine konkordante Lagerung über, was einem Wechsel von erosiven Bedingungen zu einer kontinuierlichen Sedimentation im tieferen Wasser ab dem späten Miozän entspricht. Die Ablagerungen des unteren und mittleren Hangbereiches bestehen im Gegensatz zum Schelf aus einer vollständigeren neogenen Sedimentabfolge mit eingeschalteten eozänen Gesteinen.

Morphologisch sind das Schelfgebiet und der obere Kontinentalhang seit dem Miozän von senkrechten und parallel zum Tiefseegraben angeordneten Depressionen durchzogen, die durch eozän angelegte Störungen begrenzt werden, von denen einige heute noch aktiv sind (V. HUENE, 1989). Das gleichzeitige Auftreten von eher extensionalen Gräben auf dem Schelf deutet auf ein abgeschwächtes Akkretionsgeschehen während der letzten 3 bis 5 Ma hin, wobei sich die subduktionsbedingte Kompression nicht weiter als bis zum oberen Kontinentalhang auswirkte.

Bathymetrisch stellt sich das SHUMAGIN-Arbeitsgebiet als eine Abfolge parallel zur Subduktionszone streichender Rücken dar, wobei die erste Akkretionsstruktur als solche nur sehr undeutlich ausgebildet ist (Abb. 2.9). Der zweite Anstieg zeigt im NE sowie SW zwei schmale Rückenstrukturen, die im mittleren Bereich durch zwei Canyonstrukturen voneinander getrennt sind. Diese beiden Canyons zeigen in der sich landwärts anschließenden Ebene eine Auffingerung in nördliche und nordöstliche Richtungen. Begrenzt wird dieser unterste Abschnitt des Akkretionskomplexes durch den 500 m hohen und sehr steilen Anstieg des dritten Rückens, der bis in eine Wassertiefe von 5000 m aufsteigt. In diesen Anstieg schneidet sich im NE des Arbeitsgebietes ein weiterer breiter Canyon ein, der sich in der hangaufwärts anschließenden Aleuten-Terrasse gleichfalls aufteilt.

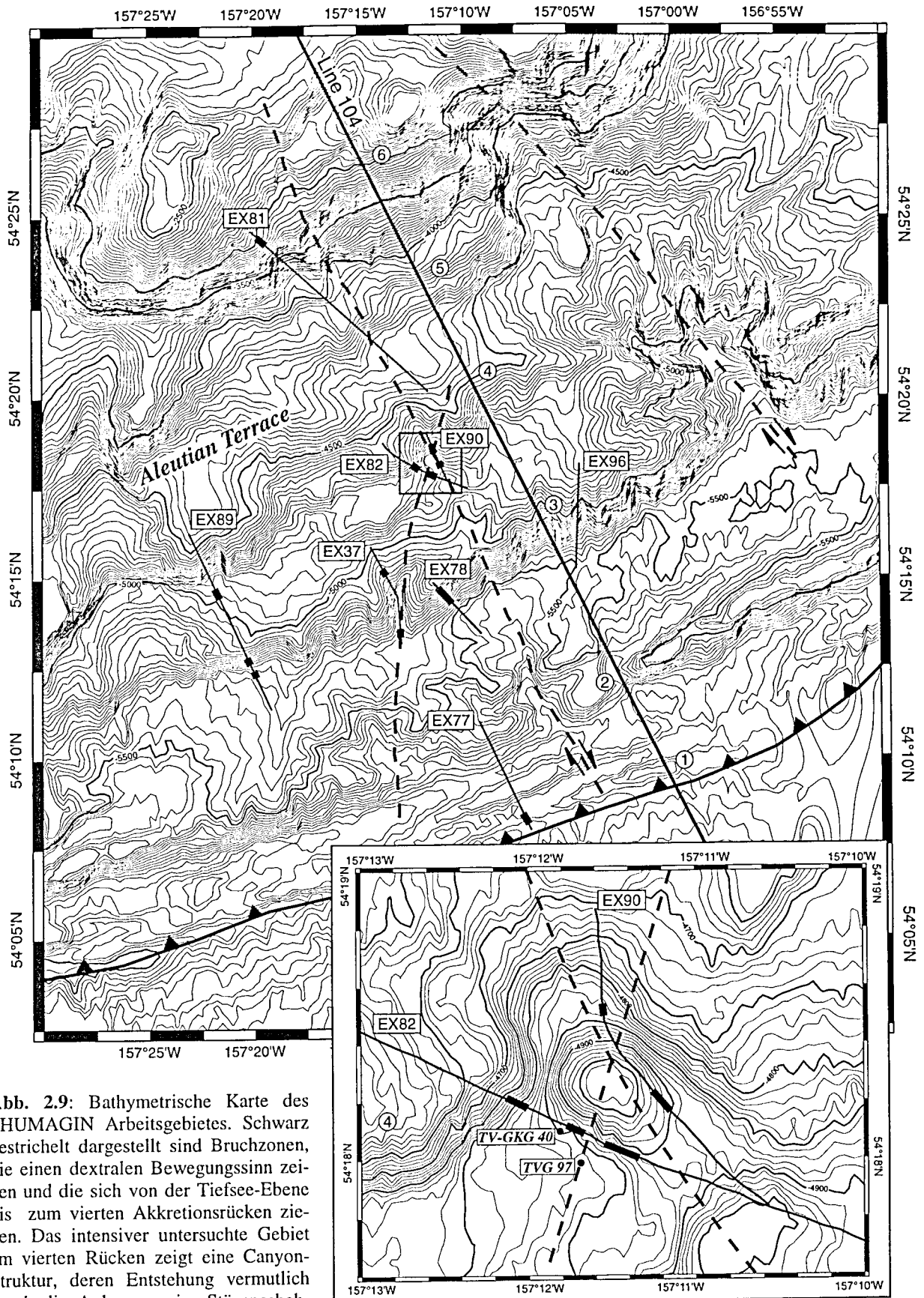


Abb. 2.9: Bathymetrische Karte des SHUMAGIN Arbeitsgebietes. Schwarz gestrichelt dargestellt sind Bruchzonen, die einen dextralen Bewegungssinn zeigen und die sich von der Tiefsee-Ebene bis zum vierten Akkretionsrücken ziehen. Das intensiver untersuchte Gebiet am vierten Rücken zeigt eine Canyon-Struktur, deren Entstehung vermutlich durch die Anlage zweier Störungsbahnen bestimmt ist.

Beprobt wurden die Stationen TVG 97 und TV-GKG 40, bei denen authigene Karbonatkrusten geborgen werden konnten. Entlang der EXPLOS-Profile sind Gebiete in schwarz hervorgehoben, die Anzeichen von Venting (Calyptogena- oder Pogonophoren-Felder) aufwiesen.

Im Verlauf seiner nordwestlichen Streichrichtung ist im sechsten Akkretionsrücken ein breiter, extrem steiler und tiefer Einschnitt einer Rutschfläche zu erkennen, in deren Sedimente sich zahlreiche Canyonarme aufteilen und verzweigen (Abb 2.9). In südöstlicher Richtung entlang des dritten Akkretionsrücken deuten sich weitere kleine Einschnitte im Hang an, von denen der prägnanteste während SO110 das Ziel einer EXPLOS-Untersuchung war (EX 37, Abb. 2.9).

Oberhalb des Anstieges zum dritten Rücken ist in der Verebnung der Aleuten-Terrasse der Verlauf des vierten Rückens mit einem Höhenunterschied von 300 m im NNE-SSW-Streichen gut zu verfolgen, wird aber im NE von den abgerutschten Sedimenten des sechsten Rückens überdeckt. Im Gegensatz dazu ist der Anstieg zum fünften Rücken nur partiell zu erkennen, bildet sich aber morphologisch deutlicher im Bereich der seismischen Linie 104 heraus. Im zentralen Teil des vierten Rückens ist wiederum eine Canyonstruktur ausgebildet, die einer NNW-SSE streichenden dextralen Störungszone aufsitzt, die sich vermutlich vom sechsten bis zum zweiten Rücken verfolgen läßt (Abb. 2.9). Dextrale Seitenverschiebungen sind nach LEWIS et al. (1988) das vorherrschende tektonische Element horizontaler Bewegungen für diesen Bereich des SHUMAGIN-Segmentes. Gekreuzt wird diese Störungszone von einer weiteren, vermutlich älteren Störungsbahn, die sich in südlicher Richtung bis zum Einschnitt des schon erwähnten prägnanten Canyons im dritten Rücken verfolgen läßt. Dieser Canyon im Kreuzungsbereich der zwei Störungsbahnen war während der Ausfahrten SO97 und SO110 Hauptziel der Beprobungen im SHUMAGIN-Arbeitsgebiet.

Im Detail zeigt sich für diesen Canyon ein NNW-SSE streichender steiler Einschnitt, dessen zentraler Teil eine ovale Depression mit ca. 100 m Höhenunterschied zu der nach Süden angrenzenden Ebene aufweist. Diese Depression entspricht dem Kreuzungspunkt zwischen einer älteren N - S und einer jüngeren NNW-SSE streichenden Störung und geht im Norden in den flacheren Anstieg der vierten Rückenstruktur über. Im E wird sie von der steilen Canyonflanke bis über ihre südlichste Erstreckung begrenzt. Die westliche, ebenfalls steile Canyonwand biegt in Höhe des Mittelteils der Depressionsstruktur in den NE - SW streichenden Anstieg des vierten Rückens um, wodurch der steil ansteigende südliche Hang der Depression offen in die mit Hangsedimenten bedeckte Ebene übergeht.

Die 'lochähnliche' Morphologie dieser Struktur erinnert an eine strömungsinduzierte Auskolkung, die durch eine aus nördöstlicher Richtung kommende turbiditische Schüttung entstanden sein könnte. Erodiertes Material des tektonisch stark beanspruchten Kreuzungsbereiches der Störungen wurde dabei wahrscheinlich in dem sich nach SSE fortsetzenden und scharf eingeschnittenen Canyon als eine Art Wall sedimentiert und erzeugt so den Eindruck einer abgeschlossenen Depressionsstruktur, die sich in einer ebenen Fläche eintieft.

Während SO97 konnten an der TV-Greifer Station 97 (TVG 97) und während SO110 bei TV-GKG 40 Karbonatkrusten als Zementation nahe der Sedimentoberfläche geborgen werden. Die hieran durchgeführten Untersuchungen und die sich daraus abzuleitende Genese ist in Kapitel 5 dargestellt.

### 2.1.4 Fluidtransport und Cold Vents im SHUMAGIN-Untersuchungsgebiet

Im Gegensatz zum EDGE-Gebiet wurden in SHUMAGIN aktive Cold Vents auch an älteren Akkretionsstrukturen gefunden, aber typischerweise wieder an den seeseitigen, steilen Flanken. Außer im Hauptuntersuchungsgebiet, der Canyonstruktur im vierten Rücken, wurden während fünf weiterer EXPLOS-Einsätze Anzeichen von Venting gefunden. Dazu gehört insbesondere der dritte Rücken, an dem entlang von drei EXPLOS-Profilen (EX 37, 78, 89; Abb. 2.9) eindeutige Hinweise auf Venting in Form von flächig ausgedehnten Pogonophoren-Feldern sowie kleinen *Calyptogena*-Felder gefunden wurden. Wie im EDGE-Gebiet ist auch in SHUMAGIN der Meeresboden weitgehend mit weichem Sediment bedeckt, das auf größeren freien Ebenen selten Dropstones zeigt. In den steilen Hangbereichen sind vergleichbar zu EDGE Steilstufen mit über 10 m Höhendifferenz und ausbeißenden Sedimentschichten zu beobachten. Neben den Profilbeobachtungen am dritten Rücken erfolgten Untersuchungen vom zweiten bis zum ersten sowie vom steilen sechsten bis über den fünften Akkretionsrücken (EX 77 und 81, Abb. 2.9). Entlang beider Profile wurden dabei Anzeichen für Fluid-Venting erkannt (SUESS, 1994).

Aufgrund intensiver Beobachtungen im Bereich der Canyonstruktur des vierten Rückens konnten insbesondere am Fuße der östlichen Canyonwand im Umbiegungsbereich zur NE-SW streichenden Flanke Hinweise auf verstärktes Venting gefunden werden. Entlang des EXPLOS-Profiles 82 zeigten sich auch am südlichen oberen Rand der Depression zwei deutliche Vent-Lokalitäten, in deren Umfeld die Beprobung der hier bearbeiteten Karbonatkrusten gelang. Während EXPLOS 90 wurden am Fuß der NE-Flanke und innerhalb einer Verebnung an der Nordseite des Canyons Vent-Felder beobachtet.

### 2.1.5 Fluid-Venting entlang der Aleuten-Subduktionszone

Zusätzlich zu den Arbeitsgebieten EDGE und SHUMAGIN wurden im Verlauf der Forschungsfahrten SO96, 97 und 110 Untersuchungen in den Gebieten ALBATROSS und UGAK südwestlich der Insel Kodiak durchgeführt (FLÜH & v. HUENE, 1994; SUESS, 1994; SUESS & BOHRMANN, 1997). In beiden Gebieten wurden Anzeichen für aktives Venting in Form von *Calyptogena*-Feldern gefunden, so daß Cold Vents im Akkretionskomplex der Aleuten Subduktionszone als ein generelles Phänomen gewertet werden können, das sich über ca. 750 km verfolgen läßt (SUESS et al., 1998).

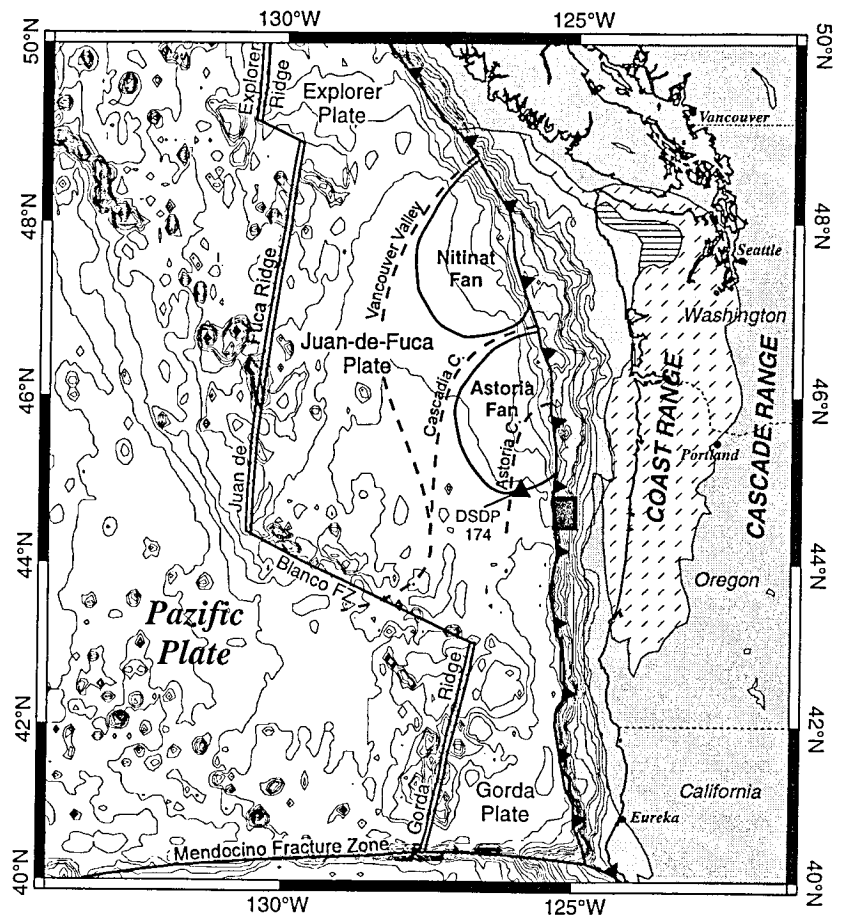
Generell unterscheiden sich dabei die Vorkommen der Cold Vents von SHUMAGIN im Vergleich zu den anderen drei Gebieten durch ein weniger fokussiertes Auftreten der Muschel *Calyptogena phaseoliformis*. Sie wurden zum großen Teil nicht in Nestern, sondern über eine größere Fläche mit einer wesentlich geringeren Dichte beobachtet. Die größere Anzahl leerer Schalen von *Acharax sp.* im SHUMAGIN-Gebiet deutet darauf hin, daß diese Muschel auch oder gerade in Gebieten mit einem diffuseren Fluid-Venting lebt (SUESS, 1994; SUESS et al., 1998). Das Auftreten von Vent-Feldern im Hangbereich der Akkretionsrücken und von Canyons ist in allen Gebieten belegt und verweist damit auf die bevorzugte Fluid-Entwässerung entlang geologisch vorgeprägter Strukturen.

## 2.2 Das Arbeitsgebiet CASCADIA vor der Küste Oregons

### 2.2.1 Entwicklung der Küstenregion von Washington und Oregon im NW der USA

Die geologische Entwicklung der Nordwestküste der USA zwischen Washington und Kalifornien ist seit dem frühen Tertiär geprägt durch eine langsame aber kontinuierliche westwärts gerichtete Bewegung des amerikanischen Kontinents, angetrieben durch die Öffnung des atlantischen Ozeans. Verstärkt durch die Bildung neuer ozeanischer Kruste entlang der NE-Pazifischen Rücken werden die Gorda- und Juan-de-Fuca-Platten durch die ostwärts gerichteten Bewegungen mit ihren auflagernden Sedimenten unter den nordamerikanischen Kontinent subduziert (Abb 2.10; GOLDFINGER et al., 1997). Die abtauchenden basaltischen Platten werden dabei in geringer Tiefe (< 100 km) aufgeschmolzen und bewirken einen Vulkanismus, der seit der Etablierung des rezenten plattentektonischen Musters vor ca. 42 Ma entlang der Cascade-Range-Provinz aktiv ist (LUX, 1982).

Abb. 2.10: Übersichtskarte der Nordwestküste der USA mit den großen strukturellen geologischen Einheiten der Cascade- und Coast-Range und dem oligozänen bis rezenten Akkretionsbereich (hellgrau). An Land bilden verschuppte eozäne Sedimente (hellgrau gestrichelt) die ältesten Einheiten des Akkretionskomplexes im Gebiet der Olympic Mountains. Schwarz hervorgehoben ist das Arbeitsgebiet CASCADIA (Abb. 2.11).



Die an der Subduktion beteiligten Platten sind Reste der ehemals größeren Farallon-Platte, die seit ca. 30 - 20 Ma entlang des Spreizungsrücken-Offsets der Mendocino-Transformstörung in das südliche Nasc/Cocos-Plattensystem und die drei nördlichen Platten geteilt wird. Die Richtung der Plattendrift wechselte während des Tertiärs von einer generell nach Nordosten gerichteten Bewegung gegen den Uhrzeigersinn in eine NNE-Richtung unter Ausbildung dextraler Blattverschiebungen zwischen der ozeanischen Platte und dem Kontinent. Im zentralen Bereich des Cascadia-Akkretionskomplexes führt dies zu einer



Blockzerlegung und Rotation entlang sinistraler Seitenverschiebungen (GOLDFINGER et al., 1996; 1997) sowie zu einer Abnahme der senkrechten Konvergenzrate von 8,5 auf 1,6 cm/a (DUNCAN & KULM, 1989). Die Tektonik ist daher neben kompressiven Bewegungselementen auch durch Dehnung charakterisiert, welche Fluidbewegungen im Akkretionskomplex beeinflusst (SAMPLE & REID, 1998; GOLDFINGER et al., 1996; 1997).

Strukturgeologisch zeigt sich für die Westküste eine Gliederung in die östliche Vulkankette der Cascade-Range, an die sich nach Westen der Bereich der Coast Range, welche geologisch aus dem Siletz-Terrane aufgebaut wird, anschließt (Abb. 2.10). Dessen westliche Ausläufer streichen wahrscheinlich auf dem Schelf des seit dem Eozän aufgebauten Akkretionskomplexes aus (DUNCAN & KULM, 1988). Im Norden des Staates Washington sind die ältesten Einheiten des Akkretionskomplexes in den Olympic Mountains aufgeschlossen.

Der rezente Vulkangürtel der Cascade-Range-Provinz überlagert mit jüngeren Lavaströmen und Sedimenten des Willamette-Valleys die östlichen Gebiete der Coast-Range, deren Gesteine einer ehemaligen Vulkankette entstammen, die nahe ihrer heutigen Position aktiv war. Während der Bildung dieser vulkanischen Inselkette erfolgte die Subduktion im Vergleich zur heutigen Grabenposition weiter östlich zwischen der Inselkette und der damaligen Küste von Nordamerika. Wahrscheinlich resultieren aus dieser Subduktionsperiode die 50 - 36 Ma alten Challis-Absaroka-Basalte und Andesite der Cascade-Range im Osten Washingtons. Die rasche Kollision und Akkretion der eozänen Inselkette als Siletz-Terrane/Coast-Range mit dem Kontinent bewirkte vor ca. 48 Ma einen Versatz der Subduktionszone nach Westen (BYRNE, 1979) und die Stimulation der vulkanischen Aktivität im Westen der Cascade-Range vor etwa 42 Ma (LUX, 1982). Innerhalb der Coast-Range bestehen die ältesten überlieferten Gesteine aus submarinen Pillow-Laven und -Breccien tholeiitischer Zusammensetzung - ohne die für andere Subduktionszonen typischen Ophiolith-Sequenzen - sowie synvulkanisch abgelagerten Sedimenten. Sie markieren einen N-S streichenden Bereich von der Südspitze der Insel Vancouver bis Süd-Oregon mit einer mittleren Mächtigkeit von 3 km bis maximal 6 km (SNAVELY et al., 1968) und einem von Nord und Süd zur Mitte hin abnehmenden Alter zwischen 62 und 48 Ma.

Westlich der Coast-Range-Provinz schließt sich der Bereich des seit dem Eozän aufgebauten Akkretionskomplexes an, dessen ältester Teil im Gebiet der Olympic Mountains an Land aufgeschlossen ist (Abb. 2.10). Metasedimente unterlagern im Kernbereich die kontinentale Crescent-Formation und bilden damit den östlichsten Teil des Akkretionskomplexes (TABOR & CADY, 1978). Jüngere Eozän-Einheiten, die im späten Eozän bis Oligozän akkretierten, bilden eine Mélange aus zeolith- bis grünschieferfaziell überprägten Gesteinen, deren Metamorphosegrad wie auch das Fehlen ultramafischer Gesteine auf eine relativ flache Subduktion (heute ca. 11°) der ozeanischen Platte hindeutet (DUNCAN & KULM, 1989). An der Küste und auf dem Schelf unterlagern Einheiten der Hoh-Formation des späten Oligozäns bis mittleren Miozäns aus komplex deformierten, tiefmarinen Ablagerungen die schwach metamorphen Gesteine. Ein flachmarines Milieu deuten Sedimente des späten Miozäns bis Pleistozäns an, welche die Gesteine der Hoh-Formation diskordant überlagern und eine initiale Hebung der Olympic Mountains vor 10 Ma

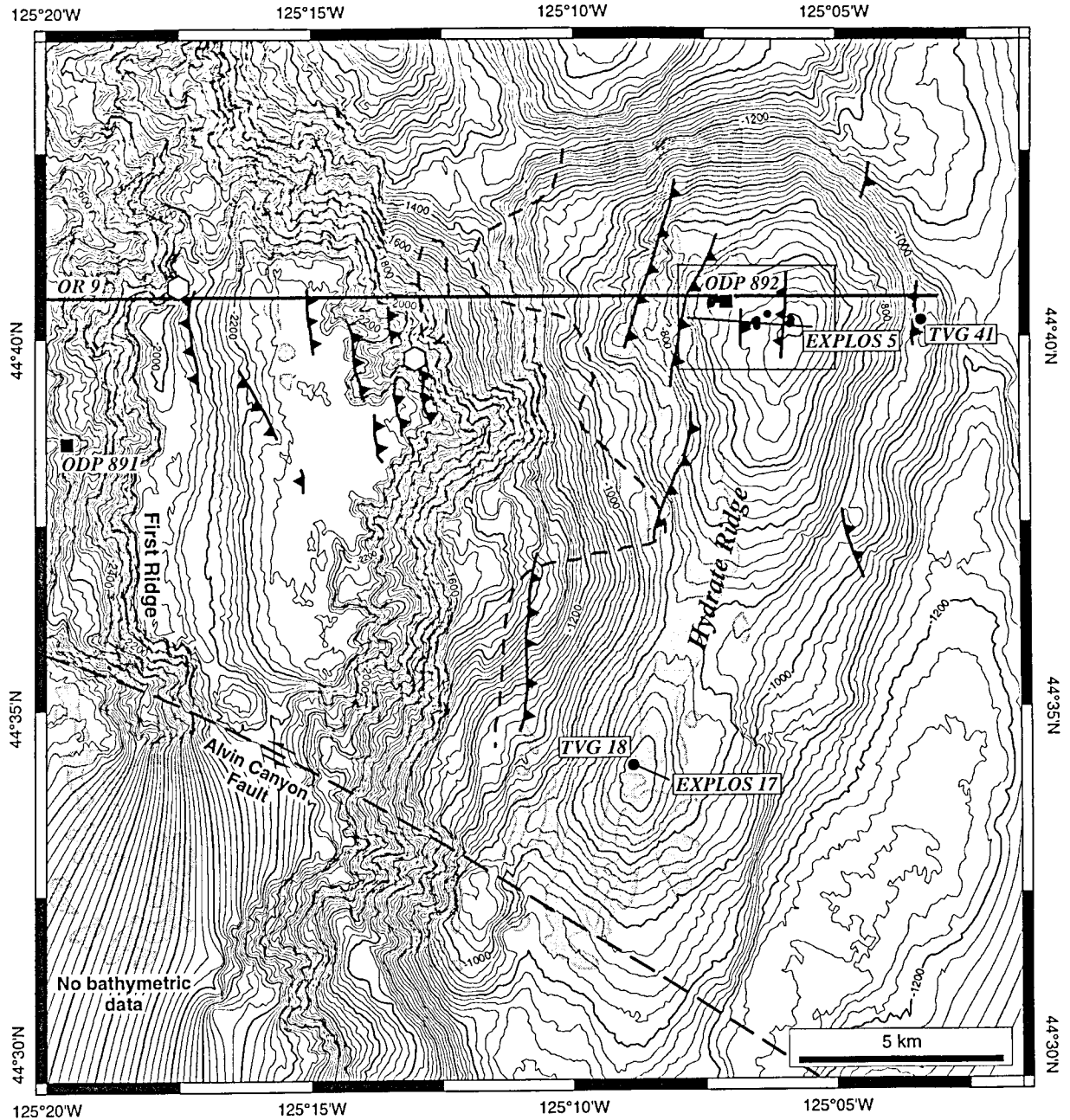
im mittleren bis späten Miozän belegen. Während dieser Zeit erniedrigt sich die senkrechte Konvergenzrate drastisch von 5,5 auf 1,6 cm/a aufgrund eines von 37° auf 27° abnehmenden Konvergenzwinkels. Sedimentologisch bestehen die pliozänen bis pleistozäne Ablagerungen des Kontinentalhanges aus tonigen und sandigen Ablagerungen der Juan-de-Fuca-Platte und Hangablagerungen terrigener Sedimente. Die Breite dieses jüngsten Teils des Akkretionskomplexes schwankt dabei zwischen 65 km im nördlichen und nur 16 km im südlichen Oregon (Abb 2.10). Hebungsraten zwischen 100 - 1000 m/Ma in den rezent akkretierenden tiefen Hangbereichen verweisen dagegen auf eine starke submarine Erosion der jüngsten Rückenstrukturen (DUNCAN & KULM, 1989).

Sedimentäre Ablagerungen der Juan-de-Fuca-Platte beginnen nach stratigraphischen Untersuchungen an DSDP-Bohrung 174 (Abb. 2.10; KULM & V. HUENE, 1973) mit pelagischen Karbonatschlämmen und terrigenen Tonen, die von siltigen Turbiditen mit zwischengeschalteten Tonen überlagert werden. Die im Hangenden vorkommenden mittel- bis feinsandigen ebenfalls turbiditischen Sedimente des Astoria- und Nitinat-Fans belegen eine proximale Ablagerung zum Kontinent, in die ab dem späten Pleistozän klastische Schüttungen des Cascadia- und Astoria-Channels ihre terrigenen Sedimente ablagerten. Generell nimmt die Sedimentdicke der Juan-de-Fuca-Platte in Richtung Kontinent zu, wo sie innerhalb einer Depressionsstruktur vor der Kollisionsnaht im Bereich zwischen der Mendocino-Fracture-Zone im Süden und dem Paul-River-Rücken im Norden eine Mächtigkeit von bis zu 2,5 km erreicht. Die mittel- bis spätpleistozänen Schüttungen des distalen Astoria-Fans mit Sedimentationsraten von 370 bis 940 m/Ma (SCHWELLER & KULM, 1978) sowie die langsamen Konvergenzraten von nur 1,6 cm/a verhindern dabei weitgehend die morphologische Ausbildung eines Tiefseegrabens.

### **2.2.2 Das Untersuchungsgebiet CASCADIA am zweiten Akkretionsrücken**

Während der SONNE-Expeditionen 109 und 110 (HERZIG et al., 1997; SUESS & BOHRMANN, 1997) war das Hauptuntersuchungsgebiet vor Oregon der zweite Akkretionsrücken der Cascadia-Subduktionszone zwischen 44°30' und 44°42' N (Hydrate Ridge; 273rd Meeting of the ACUF, Januar 1998; Abb. 2.11). Auf diesen Fahrten wurde insbesondere der nördliche Bereich intensiv beobachtet und beprobt, der auch schon mit dem Tauchboot ALVIN (KULM et al., 1986; RITGER et al., 1987; SUESS & WHITICAR, 1989; MOORE et al., 1990; SAMPLE & REID, 1998) sowie während der ODP-Bohrfahrt von Leg 146 (WESTBROOK et al., 1994; CARSON et al., 1995; KASTNER et al., 1998) untersucht worden war. Die Expedition SO110 (SUESS & BOHRMANN, 1997) hatte zusätzlich den weiter südlich gelegenen zweiten Gipfel des Hydrate Ridge als Forschungsziel. Das Ausströmen kalter Fluide manifestiert sich am Hydrate Ridge unter anderem in sehr unterschiedlichen authigenen Karbonatpräzipitationen, die zum Teil massiv am Meeresboden anstehen und deren Genese und Diagenese eng mit den Entwässerungsprozessen und den geochemischen Bedingungen im Akkretionskomplex verknüpft sind (KULM et al., 1986; RITGER et al., 1987; HAN & SUESS, 1989; SAMPLE et al., 1993; SAMPLE & REID, 1998). Ein weiteres wesentliches Merkmal ist der Nachweis von Gashydrat sowohl durch die seismische Registrierung eines ausgeprägten Bottom Simulating Reflector (BSR; Kap. 2.4.2) als auch durch direkte Beprobungen während Leg 146

(WESTBROOK et al., 1994; CARSON et al., 1995; KASTNER et al., 1998) und den SONNE-Fahrten SO109 und SO110 (SUESS et al., 1997; BOHRMANN et al., 1998).



**Abb. 2.11:** Bathymetrische Karte des zweiten Akkretionsrückens (Hydrate Ridge) vor der Küste Oregons. Grau hinterlegt sind Hochreflektivitätsbereiche der GLORIA Side-Scan-Sonar-Auswertung von CARSON et al. (1994), die auf eine Zementation des Sedimentes mit Karbonat und Gashydrat zurückgeführt werden können. Für diesen stark reflektierenden Bereich deutet sich eine Korrelation zu den meist nach Osten einfallenden Störungen an. Die schwarz gestrichelte Linie entspricht der westlichen Verbreitungsgrenze des registrierten BSR (nach WESTBROOK et al., 1994). Schwarze Punkte markieren die TV-Greifer Stationen, schwarze Linien entsprechen EXPLOS-Profilen und dem in Abb. 2.12 dargestellten geophysikalischen Profil OR-9. Der schwarz eingerahmte Bereich ist in Abb. 6.10 vergrößert dargestellt. Die weißen Sechsecke am ersten und zweiten Rücken entsprechen den Positionen, an denen erstmals Cold Vents im Cascadia-Akkretionskomplex beobachtet wurden (KULM et al., 1986).

Strukturell befindet sich der Hydrate Ridge nach GOLDFINGER et al. (1997) zwischen der nördlichen Daisy-Bank-Fault und der Alvin-Canyon-Fault im Süden, deren WNW streichende Störungssysteme sich

bis in die Sedimente auf der ozeanischen Kruste verfolgen lassen. Sie entsprechen zwei der insgesamt neun erkannten sinistralen Störungen, die auf eine Blockzerlegung der Subduktionszone vor Washington und Oregon hindeuten (GOLDFINGER et al., 1997). Letztere Störung bewirkt einen nach WNW gerichteten Versatz des ersten Akkretionsrückens, was sich in Abb. 2.11 durch eine steil nach SSW einfallende Rückenflanke und Canyonstruktur im Anstieg zum zweiten Rücken abbildet. Morphologisch erhebt sich dieser östlich einer beckenförmigen Depression in Wassertiefen von 2200 bis 2000 m. Nach einem steilen Anstieg bis auf ca. 1600 m folgt eine Verflachung der Hangsteigung, die im Norden in dem bis in 590 m Wassertiefe aufsteigenden breiten Gipfel des Hydrate Ridge endet. Durch eine sanfte Depression ist der südliche, schmalere Gipfel vom nördlichen Bereich im Streichen abgeteilt und steigt bis in eine Wassertiefe von 780 m auf. Insgesamt umfaßt der Hydrate Ridge ein Gebiet von 25 km Länge und 12 km Breite. Östlich der landseitigen, ebenfalls flach einfallenden Flanke geht der Kontinentalhang in eine sich nach Süden öffnende Synklinale über, deren östliche Begrenzung zunächst über 300 m etwas steiler ansteigt, ab 1000 m Wassertiefe aber flach und gleichmäßig zum Schelf überleitet.

Die subduktionsinduzierte Deformation des Kontinentalhanges im Bereich des Hydrate Ridge beginnt bereits 3 bis 6 km westlich der ersten Überschiebungsbahn (Frontal thrust) mit der Anlage kleinerer diffuser Störungen (Protothrust zone) auf der ozeanischen Platte (Abb. 2.12). Im Akkretionskomplex bewirken die tektonischen Kompaktionsbewegungen die Ausbildung von N - S streichenden antiklinalen Rückenstrukturen gefalteter Sedimente und die Anlage von Überschiebungen.

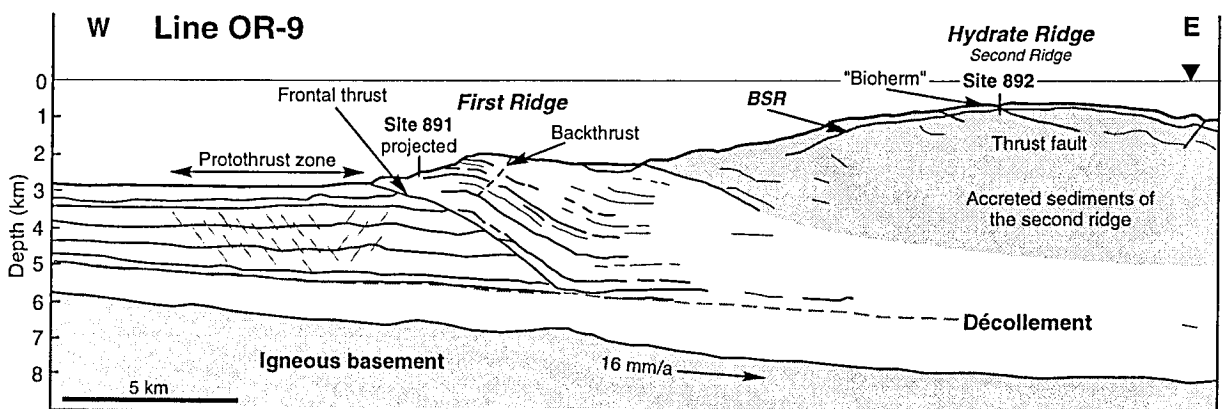


Abb. 2.12: Interpretation des seismischen Profils OR-9 von der Protodeformationszone im Westen bis zum zweiten Akkretionsrücken (WESTBROOK et al., 1994). Deutlich zu erkennen ist die Rampenüberschiebung des ersten Rückens, die den zweiten Rücken unterlagert. Ein deutlich ausgeprägter BSR (Bottom Simulating Reflector) zeichnet sich am zweiten Rücken ab und wurde von ODP Bohrung 892 durchteuft (Abb. 3.11).

Die überwiegend landwärts einfallenden Störungen laufen in der Hauptüberschiebungsbahn des Décollements zusammen, das in einer Sedimenttiefe von ca. 2 km innerhalb des von der ozeanischen Platte antransportierten Sedimentstapels verläuft (WESTBROOK et al., 1994). Entlang des seismischen Profils OR-9 (Abb. 2.12) bildet der erste Akkretionsrücken eine ausgeprägte antiklinale Rampenüberschiebung mit einer Rücküberschiebung am landseitigen Top (Back thrust). Die pleistozänen Sedimente steigen dabei zwischen 400 und 1000 m über die Tiefsee-Ebene bis in ca. 2900 m Wassertiefe auf und

bestehen im zentralen Teil der Deformationszonen vor der Küste Oregons aus terrigenen klastischen Sequenzen des Astoria-Fans, die auf der ozeanischen Platte abgelagert wurden (KULM & V. HUENE, 1973, KULM & SCHEIDEGGER, 1979). Diese Rampenüberschiebung unterlagert den vorderen Bereich des zweiten Akkretionsrückens, an dessen Top mehrere landwärts einfallende Störungen im sonst antiklinal gefalteten Hydrate Ridge auftreten.

Sedimentologisch besteht der erste Rücken an ODP Bohrung 891 (Abb. 2.11) aus einer Abfolge von drei Untereinheiten, deren terrigene Sedimente sich im wesentlichen durch ihr Korngrößenspektrum zwischen Grobsilt-Sand sowie Feinsilt-Ton unterscheiden. Die oberste Einheit bis 198 m zeigt schrägschichtete, verkippte Lagen, deren gröbere Sedimente häufig diapirartige Entwässerungsstrukturen zeigen. Bis 384 m Sedimenttiefe ist die mittlere Einheit durch eine höhere Kompaktion und Zerschierung sowie durch eine Abnahme in der Korngröße gekennzeichnet. In ihrer Sortierung und Verfestigung ist die unterste Einheit bis zur Endteufe von 472 m wieder mit den obersten Sedimentablagerungen zu vergleichen. Insgesamt entsprachen die erbohrten Einheiten einer proximalen Sedimentation spät- bis mittelpleistozäner Schüttungen des Astoria-Fans, die subrezent akkretiert wurden (WESTBROOK et al., 1994).

Am westlichen Teil des nördlichen Gipfels bestehen die Sedimente in Bohrung 892 (Abb. 2.11) aus terrigenem Silt und Ton mit sporadisch zwischengeschalteten Sandlagen. Die obere der beiden lithostratigraphisch abzugrenzenden Einheiten (bis 68 m) zeigt sandige Lagen, die zum großen Teil aus authigenen Glaukonit-Aggregaten bestehen. Mit zunehmender Tiefe verkleinert sich das generelle Korngrößenspektrum, während gleichzeitig der Anteil an biogenem Opal zur Basis hin zunimmt. Die untere Einheit bis zur Endteufe von 176 m zeigt weniger Sandlagen und Glaukonit als auch einen geringeren Opalanteil. Sedimentologisch entsprechen die pliozänen Ablagerungen vermutlich der tiefsten abyssalen Einheit von DSDP Bohrung 174 (WESTBROOK et al., 1994; Abb. 2.10). Strukturell können die Sedimente von ODP Bohrung 892 in drei Abschnitte geteilt werden, deren obere (bis 52 m) aus moderat einfallenden Sand- und Siltlagen ( $<35^\circ$ ) mit einigen gestörten Siltbereichen besteht. Eine Störungszone in 52 m Tiefe definiert die Grenze zum liegenden Abschnitt durch eine abrupte Verflachung des Sedimenteinfalls ( $10^\circ - 20^\circ$ ) und zeigt eine allmähliche Zunahme von gestörten Sedimentintervallen und Brüchen. Dies kulminiert in einem stark ausgeprägten Störungszonengefüge im dritten Abschnitt bis zur Endteufe von 176 m Sedimenttiefe unter Ausbildung eines intensiv zerscherten Mélangegefüges konsolidierter Lagen zwischen 116 und 147 m Tiefe (WESTBROOK et al., 1994).

Direkte ALVIN-Beobachtungen in Canyons am ersten Rücken und am nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge belegen zusammen mit Side-Scan-Sonar-Auswertungen (CARSON et al., 1994), daß viele der seismisch detektierten Störungen rezent als Fluid-Transportwege genutzt werden (KULM et al., 1986; KULM et al., 1990; CARSON et al., 1990; MOORE et al., 1990; CARSON & SCREATON, 1998; KASTNER et al., 1998). Deutlich wird dies insbesondere an einer in Bohrung 892A durchteuften Störung, bei der durch die Migration warmer Fluide der BSR von 100 auf ca. 75 m Sedimenttiefe angehoben wird (WESTBROOK et al., 1994; MANN & KUKOWSKI, 1998). Die massiven, aus dem Sediment ragenden Gesteine des ca. 350 m westlich von Bohrung 892 gelegenen sogenannten "Bioherm"-Komplexes sind ein

weiterer klarer Hinweis auf einen subrezenten bis rezenten Fluidtransport entlang aktiver Störungsbahnen.

Die geologischen Beprobungen und Beobachtungen während SO109 und SO110 erfolgten hauptsächlich am nördlichen Gipfel um die ODP-Bohrung 892 und im Gipfelbereich. Während des EXPLOS-Profils 5 wurden verschiedene diagenetische Karbonattypen beobachtet sowie zwei weitere räumlich getrennte Chemohermstrukturen unterschieden und durch insgesamt 13 TV-Greifer-Einsätze beprobt (Abb. 2.11 und Abb. 6.10). Station TVG 41 lag dabei etwas abseits an der landwärtigen Seite des Rückens in 950 m Wassertiefe in näherer Umgebung von zwei kleineren Störungen, die während der ALVIN-Tauchfahrt 2284 untersucht wurden (KULM et al., 1986; SAMPLE & REID, 1998). Als Ergänzung zu den früheren Untersuchungen wurde am südlichen Gipfel an Station TVG 18 eine weitere Beprobung durchgeführt, an der meist aragonitische Karbonate und Gashydrat gleichzeitig geborgen werden konnten. Die Beobachtungen und Untersuchungen des Meeresbodens und der geborgenen Gashydrate sowie Karbonate werden in Kapitel 6 beschrieben.

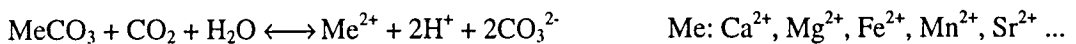
### 3 Spezifische geochemische und mineralogische Prozesse an Cold Vents

In diesem Kapitel sollen Prozesse beschrieben werden, deren Abläufe sich geochemisch und mineralogisch in den verschiedenen Vent-Präzipitaten widerspiegeln. Insbesondere sind es Veränderungen in der isotopischen Zusammensetzung von Kohlenstoff, Sauerstoff und Schwefel, die neben dem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis Aussagen über die Genese der Fluide, ihre Herkunft und ihre Wechselwirkungen mit dem Sediment ermöglichen. Zusätzlich gibt die mineralogische Zusammensetzung der Präzipitate Auskunft über die physiko-chemischen Bedingungen des Porenwassers zur Zeit der Mineralbildung, wodurch eine Charakterisierung und Rekonstruktion des vergangenen bis subrezenten Fluidgeschehens möglich wird. Im Arbeitsgebiet CASCADIA vor Oregon zeigte sich darüber hinaus eine enge Verknüpfung zwischen Cold Vents, den damit verbundenen Präzipitaten und dem Gashydrat. Diese erst in jüngerer Zeit stärker in ein wissenschaftliches und gesellschaftspolitisches Interesse gerückte Substanz aus Wasser und Gas und die Zusammenhänge zum Fluidventing werden daher ausführlicher dargestellt.

#### 3.1 Methanbeeinflusste Karbonate als typische Cold Vent Präzipitate

##### 3.1.1 Karbonatgenese und beeinflussende Parameter

Die Fällung und Lösung von Karbonatmineralen (allg.  $\text{MeCO}_3$ ) ist maßgeblich von der Wasserstoffionenkonzentration (pH) des Wassers abhängig, die im marinen Milieu durch die Menge an gelöstem  $\text{CO}_2$  beeinflusst wird. Vereinfacht gilt für die Gleichgewichtsreaktion bei der Karbonatfällung:



Hieraus folgt, daß bei der Zunahme von gelöstem  $\text{CO}_2$  durch die Erhöhung der Löslichkeit aufgrund eines Druckanstiegs, einer Temperaturerniedrigung oder der aeroben Oxidation von Methan [3.1] Karbonat gelöst wird.



Andererseits kommt es durch die Abnahme der  $\text{CO}_2$ -Konzentration infolge einer Druckerniedrigung/Temperaturerhöhung oder die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme von Organismen ebenso zu einer Karbonatfällung wie durch die Zunahme der  $\text{CO}_3^{2-}$ - /  $\text{HCO}_3^-$ -Konzentration aufgrund von bakteriellen Prozessen wie der anaeroben Methanoxidation [3.2] oder dem Umsatz organischer Substanz [3.3] über Sulfatreduktion. Dabei hat besonders Reaktion [3.2] einen entscheidenden Einfluß auf die Karbonatgenese an den untersuchten Cold Vents.



Mineralogisch sind es Aragonit ( $\text{CaCO}_3$ ; rhombisch) sowie Phasen der Mischungsreihe zwischen Calcit ( $\text{CaCO}_3$ ; trigonal) und Dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ; trigonal), die als maßgebliche Bildungen im mari-



nen Bereich auftreten. Aufgrund der relativ hohen Magnesium-Konzentration des Meerwassers (~ 54 mmol/L) im Vergleich zu Calcium (~ 10,2 mmol/L) ist die primäre trigonale Karbonatphase ein Hoch-Mg-Calcit mit 8 bis 20 Mol%  $\text{MgCO}_3$ . Daneben können vor allem  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Mn}^{2+}$  als weitere Fremdkationen in trigonale Mischkarbonate eingebaut werden oder in speziellen Milieus eigenständige Phasen bilden. Ein diadocher Ersatz von Ca durch Mg, Fe oder Mn ist im Aragonitgitter aufgrund der kleineren Ionenradien nur sehr beschränkt möglich, dagegen zeigt sich typischerweise eine signifikante Sr-Anreicherung von bis zu 4,5 Gew.% SrO (CHANG, 1996).

### Löslichkeit

Thermodynamisch sind Aragonit und Hoch-Mg-Calcit als primär kristallisierende Phasen im marinen Milieu metastabil und wandeln sich mit der Zeit in Tief-Mg-Calcit oder Dolomit um. Aragonit zeigt hierbei eine leichtere Löslichkeit von  $K_{\text{eq}} > 10^{-8,34}$  (25°C und 1 atm) gegenüber Calcit ( $K_{\text{eq}} > 10^{-8,48}$ ), dessen Löslichkeit mit steigendem  $\text{MgCO}_3$ -Anteil im Calcitgitter zunimmt:

$$\text{Löslichkeitskonstante } K_{\text{eq}} = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{CaCO}_3}}; \quad \text{Aktivität } a_i = f_i \cdot [C_i]$$

mit:  $f_i$  = Aktivitätskoeffizient;  $[C_i]$  = Konzentration

Es kann jedoch kein für die Aragonit-Löslichkeit äquivalenter  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt definiert werden, da die Löslichkeit zusätzlich von der Kristallinität beeinflusst wird (BURTON, 1993). Näherungsweise gilt ein langsam gewachsener und gut kristalliner Hoch-Mg-Calcit mit ca. 18 Mol%  $\text{MgCO}_3$  als ähnlich löslich, während schlecht kristalline- oder biogene-Mg-Calcite mit nur 6 Mol%  $\text{MgCO}_3$  eine vergleichbare Löslichkeit wie Aragonit zeigen.

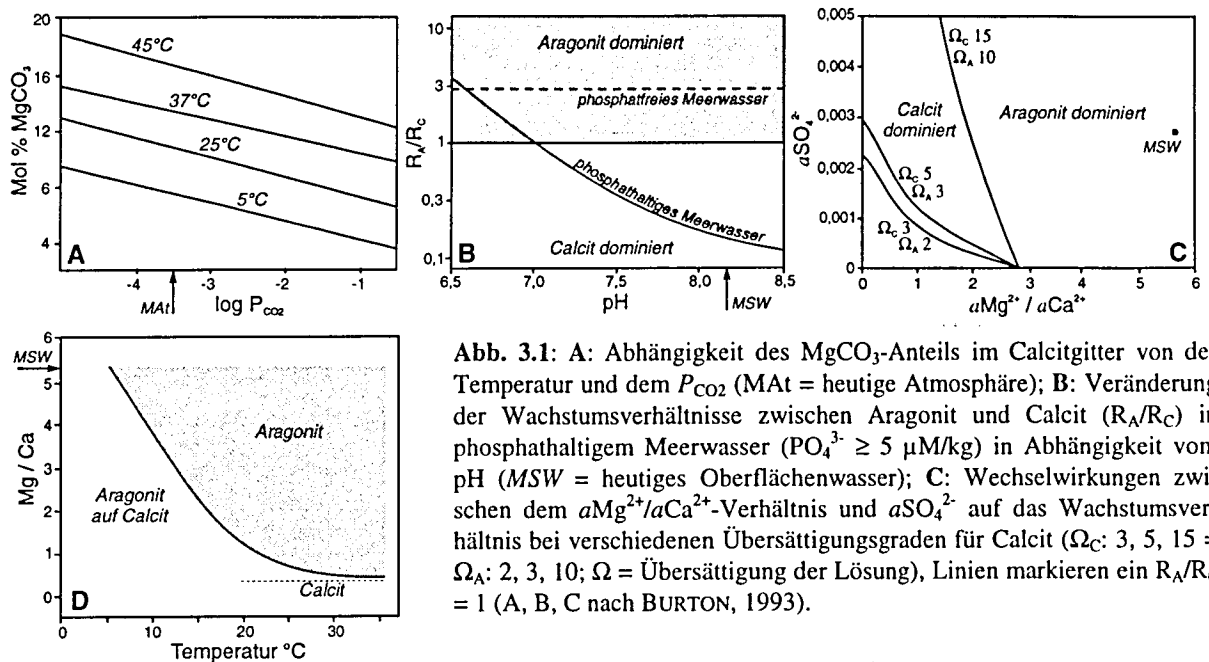
Dolomit als eine überwiegend aus der Umkristallisationen in speziellen geochemischen Milieus entstandene Phase weist eine deutlich geringer Löslichkeit als Calcit oder Aragonit auf, mit  $K_{\text{eq}}$ -Werten zwischen  $10^{-17}$  und  $10^{-19,3}$  (25°C und 1 atm; LIPPMANN; 1973).

### $\text{MgCO}_3$ Einbau im Calcitgitter

In Hinblick auf den Mg-Einbau ins Calcitgitter zeigen u.a. MUCCI (1986) und BURTON (1993), daß dieser von der **Temperatur** abhängig ist und positiv mit ihr korreliert. BURTON & WALTER (1991) zeigen weiter, daß dies zusätzlich vom  $P_{\text{CO}_2}$  beeinflusst wird und der Anteil an Mg im Calcitgitter bei dessen Zunahme (gleichzusetzen mit sinkendem pH oder  $a_{\text{HCO}_3^-}$ ) abnimmt (Abb. 3.1 A). Burton (1993) beschreibt weiter einen hemmenden Einfluß von **Sulfat** auf den Mg-Einbau, der für eine Sulfatkonzentration von  $a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0,0025$  (heutiger Seewasserwert) bei 25°C in etwa -2 Mol%  $\text{MgCO}_3$  relativ zum sulfatfreien Wasser entspricht. Weiter führt sie an, daß verschiedene gelöste organische Substanzen generell eine Erhöhung der Mg-Konzentration im Gitter bewirken, die Karbonatübersättigung ( $\Omega$ ) ebenso wie das Mg/Ca Verhältnis aber ohne direkten Einfluß sind. FERNÁNDEZ-DÍAZ et al. (1996) beschreiben hingegen eine positive Abhängigkeit des  $\text{MgCO}_3$  Anteils im Kristallgitter von der Übersättigung, was einhergeht mit morphologischen Veränderungen der wachsenden Kristalle (viel Mg sphärisch, wenig Mg rhomboedrisch).

### Aragonit versus Calcit

Bei der Diskussion, unter welchen Bedingungen eine Aragonit- oder Calcitkristallisation bevorzugt ist, führte schon FOLK (1974) die Dominanz von Aragonit in diagenetischen Milieus mit hohen **Mg/Ca-Verhältnissen** auf eine relativ schnellere Kristallisation zurück. Bewirkt wird dies durch Kristallisationshemmende Effekte der Mg-Ione (Mg-Poisoning Effect) insbesondere an den Prismenflächen der Kristallite. FERNÁNDEZ-DÍAZ et al. (1996) beschreiben sowohl für Aragonit als auch für Mg-**Calcit** eine Verlangsamung der Keimbildung mit steigender Mg-Konzentration, aus der Aragonit infolge seines schnelleren Wachstums dennoch als dominante Phase hervorgeht. In Genesemilieus mit niedrigen Mg/Ca-Verhältnissen ( $< 0,25 \pm 0,1$ , z.B. meteorisches Wasser) ist dagegen Tief-Mg-**Calcit** die fast ausschließliche Karbonatphase, die gegenüber Aragonit deutlich bevorzugt ist (MORSE et al., 1997).



**Abb. 3.1:** A: Abhängigkeit des  $\text{MgCO}_3$ -Anteils im Calcitgitter von der Temperatur und dem  $P_{\text{CO}_2}$  (MAT = heutige Atmosphäre); B: Veränderung der Wachstumsverhältnisse zwischen Aragonit und Calcit ( $R_A/R_C$ ) in phosphathaltigem Meerwasser ( $\text{PO}_4^{3-} \geq 5 \mu\text{M/kg}$ ) in Abhängigkeit vom pH (MSW = heutiges Oberflächenwasser); C: Wechselwirkungen zwischen dem  $a\text{Mg}^{2+}/a\text{Ca}^{2+}$ -Verhältnis und  $a\text{SO}_4^{2-}$  auf das Wachstumsverhältnis bei verschiedenen Übersättigungsgraden für Calcit ( $\Omega_C$ : 3, 5, 15 =  $\Omega_A$ : 2, 3, 10;  $\Omega$  = Übersättigung der Lösung), Linien markieren ein  $R_A/R_C = 1$  (A, B, C nach BURTON, 1993).

**D:** Veränderung der Mineralogie in Abhängigkeit vom Mg/Ca-Verhältnis und der Temperatur, links der Kurve wächst Aragonit als zweite Phase auf primärem Calcit. Reine Calcite kristallisieren bei einem Mg/Ca Verhältnis kleiner 0,25 (MORSE et al., 1997).

Laborversuche zeigten weiter, daß neben gelöstem  $\text{SO}_4^{2-}$  auch **Phosphat** ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) auf das relative Wachstum von Aragonit und Calcit einwirkt ( $R_A/R_C$ ). Gleichzeitig ist dieser hemmende Oberflächeneffekt abhängig vom pH-Wert (MUCCI, 1986; BURTON & WALTER, 1990) und führt im marinen Porenwasser ( $\text{PO}_4^{3-} \geq 5 \mu\text{M/kg}$ ) zu einer Calcit-Dominanz bei pH-Werten größer 7, während bei niedrigeren pH-Werten Aragonit bevorzugt kristallisiert (Abb. 3.1 B). Unabhängig vom pH wächst Aragonit in phosphatfreiem Meerwasser bei einer dreifachen Übersättigung der Lösung ( $\Omega_A = 3$  entspricht in etwa  $\Omega_C = 5$ ) ungefähr dreimal schneller als Calcit (BURTON, 1993). Gleichzeitig verändern gelöstes  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  den Einfluß von Phosphat auf die relative Kristallisationsrate, indem sie die Adsorption von  $\text{PO}_4^{3-}$  an den Kristalloberflächen zum Teil signifikant verringern.

Korrelationen zwischen  $a\text{SO}_4^{2-}$  (im heutigen Oberflächenwasser 0,0027) und dem Verhältnis von  $a\text{Mg}^{2+}/a\text{Ca}^{2+}$  (im heutigen Oberflächenwasser 5,7) zeigen, daß die Grenze zwischen einer Aragonit- und einer Calcit-dominierten Präzipitation auch vom Sättigungsgrad abhängt (Abb. 3.1 C; BURTON, 1993). Es folgt, daß in einem Porenwassermilieu mit hohen Sulfat- und niedrigen Phosphat-Konzentrationen Aragonit bevorzugt kristallisiert, wie es typisch für oxische marine Environments ist. Im sub- bis anoxischen Environment, charakterisiert durch die Zersetzung von organischer Substanz mit einer Freisetzung von  $\text{PO}_4^{3-}$  bei einer gleichzeitigen Abnahme von  $\text{SO}_4^{2-}$  durch bakterielle Sulfatreduktion, stellt Mg-Calcit die dominierendere Karbonatphase dar (BURTON, 1993; SAVARD et al., 1996).

MORES et al. (1997) beschreiben weiter eine Abhängigkeit der Aragonit- / Calcitpräzipitation von der *Temperatur* und dem Mg/Ca-Verhältnis (Abb. 3.1 D). So kristallisiert Aragonit bei höheren Temperaturen als Einzelphase, wuchs jedoch bei geringeren Temperaturen abhängig vom Mg/Ca-Verhältnis einer primären Calcitausfällung (Mg/Ca Zunahme) als sekundäre Phase auf. Nur bei Mg/Ca-Verhältnissen unter 0,25 kristallisierte bei ihren Versuchen ein reiner Calcit.

Als zusätzlichen beeinflussenden Parameter beobachtete WALTER (1986) während ihrer Versuche eine starke Abhängigkeit der kristallisierenden Phase vom vorgegebenen Kristallisationskeim (*Substrateffekt*), so daß unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung Aragonit auf Aragonit- und Calcit auf Calcit-Keimen kristallisierte. Weiter ist ein kristallisationshemmender Einfluß von *gelösten organischen Substanzen* abhängig von der jeweiligen Substanz, insbesondere für Aragonit beschrieben (BURTON, 1993; SUESS & FÜTTERER, 1972; SUESS, 1970 und 1973). Zusätzlich steuern biogene Effekte an Bakterienüberzügen (*Biomineralisation*) sowohl den Chemismus als auch die Mineralogie der ausfallenden Karbonatphase (z.B. LOWENSTAM & WEINER, 1989; BUCZYNSKI & CHAEFETZ, 1991). Ihre genauen Einflüsse sind jedoch noch nicht vollständig verstanden, könnten aber gerade an Cold Vents mit einem hohen biogenen Umsatz organischer Substanz eine nicht zu vernachlässigende Rolle spielen.

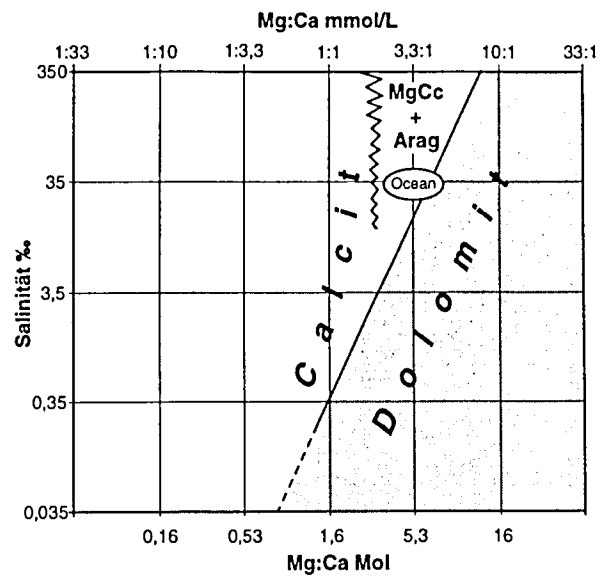
#### *Das 'Dolomitproblem'*

Dolomit als typisches Mineral diagenetisch überprägter Karbonatformationen tritt häufig zusammen mit Calcit auf und ist überwiegend auf eine sekundäre Umkristallisation von Mg-Calcit oder Aragonit in sehr Mg-reichen marinen oder hydrothermalen Lösungen zurückzuführen (CHANG, 1996). Die generell weite Verbreitung von Dolomit in verfestigten Sedimenten steht dabei im Widerspruch zur kinetisch stark verzögerten primären Bildung im marinen Milieu, die bedingt ist durch

- das 'simplicity principle', nach dem sich Minerale mit mehreren Kationen, die nicht äquivalente, energetisch aber nur wenig verschiedene Gitterplätze einnehmen, nur zögernd bilden (GOLDSMITH, 1953).
- die starke Hydratation der  $\text{Mg}^{2+}$ -Ione (FÜCHTBAUER, 1988).
- die hohen Sulfatkonzentrationen des Meerwassers und die daran gebundene Hemmung des Mg-Einbaus in das Kristallgitter (BAKER & KASTNER, 1980).

Förderlich für die Bildung von Dolomit sind daher - neben einer erhöhten Temperatur - geochemische Bedingungen, in denen das Mg/Ca-Verhältnis durch eine Abnahme der Ca-Konzentration (z.B. Calcitfällung) zugenommen hat und Sulfat durch z.B. methanotrophe Prozesse (siehe unten) dem Porenwasser entzogen wurde. Die hierbei erfolgende Erhöhung der Alkalinität durch die Freisetzung von  $\text{HCO}_3^-$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) ist nach LIPPMANN (1973) generell für eine Bildung von Dolomit erforderlich und verläuft an der Erdoberfläche nach der Formel:  $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . Diese Reaktion läßt sich jedoch für eine spatdiagenetische Dolomitisierung in tieferen Sedimenthorizonten und nur wenig porösen Kalcken aus Raumgründen nicht anwenden und vollzieht sich hier nach der Gleichung:  $2\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + \text{Ca}^{2+}$  (FÜCHTBAUER, 1988). Weiter ist die Bildung von Dolomit auch von der Verdünnung des Meerwassers beeinflusst und wird bei gleichbleibendem Mg/Ca-Verhältnis durch Aussüßung gefördert (Abb. 3.2).

**Abb. 3.2:** Bildungsbereiche von Karbonaten in Abhängigkeit von der Salinität und dem Mg/Ca-Verhältnis der Lösung. Die Grenze zwischen Calcit und Dolomit, die aufgrund der Senkung der Ionenaktivität und der Komplexbildung insbesondere von  $\text{MgCO}_3^0$  mit steigender Salinität geneigt ist (LIPPMANN, 1973), gilt etwa für eine Dolomit-Löslichkeit von  $K_{eq} = 10^{-17}$  (nach FÜCHTBAUER, 1988).



Für die Dolomitbildung an Cold Vents mit der hier typischen Kohlenstoffdiagenese zeichnet sich eine Begünstigung insbesondere durch den bakteriellen Umsatz von Methan und die damit einhergehende Abnahme der Sulfatkonzentration und Erhöhung der Alkalinität ab. Gleichzeitig ist durch die oberflächennahe Karbonatgenese calcitischer und aragonitischer Phasen ein Mechanismus für die Erhöhung des Mg/Ca-Verhältnisses gegeben, so daß Dolomit als typische Bildung eines tieferen Sedimentstockwerks auftreten sollte und im Arbeitsgebiet CASCADIA auch häufiger beschrieben ist (z.B. RITGER et al. 1987; SAMPLE & KOPF, 1995; SAMPLE & REID, 1998).

### 3.1.2 Bildung und Verbrauch von Methan und seine Isotopensignaturen

Für die Genese von Karbonaten an Cold Vents ist die bakteriell katalysierte Oxidation von aufsteigendem Methan durch die Reduktion von Sulfat von primärer Bedeutung, da hierdurch entstehendes  $\text{HCO}_3^-$  bzw.  $\text{CO}_3^{2-}$  zu einer weiteren Karbonatübersättigung im  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -reichen Porenwassers führt (z.B. RITGER et al., 1987; PAULL et al., 1992). Methan als Kohlenstoffquelle ist an vielen Cold Vent-Lokationen durch die Analyse des Kohlenstoffisotopenverhältnisses in den Karbonatgesteinen

nachgewiesen. Typischerweise heben sich authigene 'Methankarbonate' mit negativen oder isotopisch leichten Werten von -25 bis -70 ‰  $\delta^{13}\text{C}$  PDB (z.B. RITGER et al. 1987; MATSUMOTO, 1990; KULM & SUESS, 1990; SAKAI et al. 1992; SAMPLE et al., 1993; SAMPLE & REID, 1998) gegenüber 'normalen' Kristallisationen z.B. von Karbonatplattformen oder karbonatischen Tiefseeschlämmen ab (ca. -5 bis +5 ‰  $\delta^{13}\text{C}$  PDB). Die Angabe von Isotopenverhältnissen erfolgt dabei üblicherweise als  $\delta$ -Notation, bei der aus meßtechnischen Gründen das Isotopenverhältnis der Probe relativ zu einem Standard (PDB; SMOW; CDT, siehe Abkürzungsverzeichnis) in Promille ermittelt wird:

$$\delta R (\text{‰}) = \left( \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Standard}}}{R_{\text{Standard}}} \right) \cdot 1000 \quad \text{mit} \quad R = \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} ; \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} ; \frac{\text{D}}{\text{H}} ; \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}$$

Die Verteilung eines stabilen Isotops zwischen zwei Substanzen A und B ist auch als Fraktionierungsfaktor  $\alpha$  definiert, der mit der  $\delta$ -Notation wie folgt zusammenhängt:

$$\alpha_{\text{A-B}} = \frac{R_{\text{A}}}{R_{\text{B}}} \quad \alpha_{\text{A-B}} = \frac{1000 + \delta\text{A}}{1000 + \delta\text{B}}$$

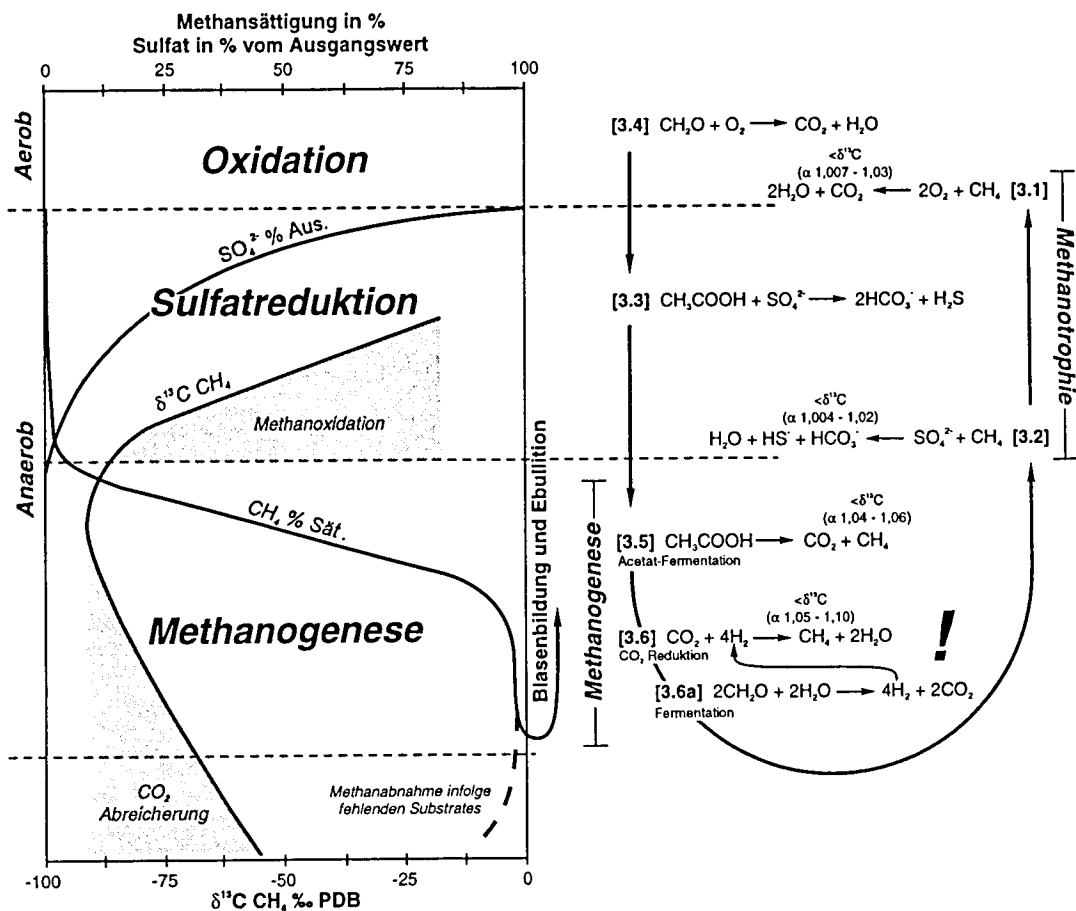
Anstelle von  $\alpha$  wird die Isotopenfraktionierung häufig auch als  $1000\ln\alpha$  angegeben, wobei der  $1000\ln\alpha$ -Wert in etwa der Isotopenfraktionierung in Promille entspricht (z.B.  $\alpha = 1,0036 \rightarrow 1000\ln\alpha \approx 3,6 \text{ ‰}$ ).

Für die isotopische Zusammensetzung der gelösten Kohlenstoffspezies im Porenwasser ( $\Sigma\text{CO}_2 = \text{CO}_{2(\text{Gas})} + \text{CO}_{2(\text{aq})} + \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ ) spielen die Prozesse beim Umsatz organischer Substanz eine entscheidende Rolle (z.B. CLAYPOOL & KAPLAN, 1974; WHITICAR et al., 1986; WHITICAR, 1996). Dieser diagenetische Kohlenstoffkreislauf läßt sich in unkonsolidierten rezenten Sedimenten anhand der beiden gelösten Redox-Endglieder Methan ( $\text{CH}_4$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) im Porenwasser verfolgen. Im marinen Milieu ist der Umsatz sedimentierter organischer Substanz ( $\delta^{13}\text{C}$  -15 bis -25 ‰ PDB) an die Verfügbarkeit von Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ) und anorganische Verbindungen wie  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ) als terminale Elektronenakzeptoren gebunden. Ihre Verwendung in verschiedenen oxischen / suboxischen Zonen ist schematisch in Abb. 3.3 dargestellt.

Beginnend mit der Umsetzung makromolekularer Proteine und Lipide zu Amino- bzw. Fettsäuren und Zucker wird die organischen Substanz so weit abgebaut, daß über fermentative Prozesse oder Nitratreduktion Acetat, Format und insbesondere  $\text{CO}_2$  gebildet werden können (Gleichung [3.4] in Abb. 3.3). Nach dem Verbrauch von  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_3^-$  in der oxischen Zone werden Acetat und Format überwiegend durch sulfatreduzierende Bakterien weiterverarbeitet [3.3]. Dieser Vorgang ist ebenso wie der Umsatz durch Sauerstoff nicht mit einer Isotopenfraktionierung des Kohlenstoffs verbunden, so daß freigesetztes  $\text{CO}_2$  oder  $\text{HCO}_3^-$  den Isotopenwert der organischen Substanz widerspiegelt (BLAIR et al. 1994; BLAIR & ALLER, 1995; WHITICAR, 1996; BOEHME et al., 1996).

### Methanogenese

Die sich diagenetisch anschließende bakterielle Methanbildung (Methanogenese) im anoxischen Milieu unterhalb der Sulfatreduktionszone kann Acetat oder Format nur bedingt für eine fermentative Umsetzung nutzen [3.5], da aufgrund des  $\text{SO}_4^{2-}$ -reichen marinen Porenwassers ein Großteil schon durch sulfatreduzierende Bakterien verbraucht wurde. Überwiegend beruht die Methanbildung daher auf einer **Reduktion von  $\text{CO}_2$**  [3.6] durch methanogene Bakterien mit einer kinetisch bedingten Abreicherung von  $^{13}\text{C}$  im gebildeten Methan von 50 bis 100 ‰ ( $\alpha = 1,05$  bis  $1,1$ ; WHITCAR, 1996; BOTZ et al., 1996). Der für die  $\text{CO}_2$ -Reduktion benötigte elementare Wasserstoff stammt dabei aus der fermentativen Verarbeitung kurzketziger organischer Substanzen innerhalb der methanogenen Zone, bei der gleichzeitig  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird [3.6a]. Als Summenreaktion folgt daher für den methanogenen Umsatz organischer Substanz:  $2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ .



**Abb. 3.3:** Schematisierte Darstellung der Diageneseabläufe von organischer Substanz in marinen Sedimenten (nach WHITCAR, 1996). Maßgeblich steuert die Sulfatkonzentration die Tiefe, ab der die biogene Methanogenese einsetzt. Wichtige Umsetzungsreaktionen der organischen Substanz, des  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CH}_4$  sind mit den Isotopenfraktionierungsfaktoren  $\alpha$  für Kohlenstoff dargestellt. Unterhalb der Sulfatreduktionszone beginnt die Methanbildung mit einer ausgeprägten Fraktionierung des leichten  $^{12}\text{C}$  Isotops im  $\text{CH}_4$  [3.6 und 3.6a]. Über diffusiven oder advektiven Fluidtransport als auch durch Ebullition (Blasenaufstieg) kann Methan in den Bereich der Sulfatreduktionszone gelangen, wo es wieder zu  $\text{CO}_2$  oxidiert wird [3.2]. Dies ist erneut mit einer Anreicherung des  $^{12}\text{C}$  Isotops im  $\text{CO}_2$  verbunden, ebenso wie bei der Oxidation durch Sauerstoff im aeroben Milieu [3.1].

Im Unterschied zum 'gewöhnlichen' Methan der  $\text{CO}_2$ -Reduktion ist die Fraktionierung bei der *Acetat-Fermentation* mit  $\alpha = 1,04$  bis  $1,06$  deutlich geringer. Gleichzeitig zeigt sich ein signifikant anderes Isotopensignal im Wasserstoff ( $\delta\text{D}$ ) mit typischen  $\delta\text{D}$ -Werte zwischen  $-400$  und  $-300$  ‰ SMOW (WHITICAR, 1996), wobei drei der vier H-Ionen des Methans der Methylgruppe des Acetats entstammen und nur 25 % aus dem Wasser zugeführt werden müssen.

Bei der Methanbildung über  $\text{CO}_2$ -Reduktion müssen 100 % des Wasserstoffs aus dem Wasser zugeführt werden, mit einer bakteriell bedingten Abreicherung von Deuterium im  $\text{CH}_4$  zwischen 160 bis 180 ‰. Trotz dieser Fraktionierung grenzt sich Methan aus der  $\text{CO}_2$ -Reduktion mit schwereren Werten von  $-250$  bis  $-150$  ‰ SMOW  $\delta\text{D}$  gegen Methan der Acetat-Fermentation ab, da der übernommene Acetat-Wasserstoff primär noch leichter ist (WHITICAR et al., 1986; WHITICAR, 1996).

Neben bakteriellen Prozessen wird Methan bei der *thermogenen Maturation* organischer Substanz oberhalb von ca.  $50^\circ\text{C}$  gebildet (CLAYPOOL & KAPLAN, 1974). Die isotopische Zusammensetzung ist dabei vom Inkohlungsgrad der organischen Substanz abhängig und weist aufgrund zusätzlicher kinetischer Effekte sowie der erhöhten Temperaturen eine generell geringere Anreicherung des leichten  $^{12}\text{C}$ -Isotops in der Methanphase auf (0 bis 30 ‰). Insgesamt weist thermogenes Methan  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von  $-50$  bis  $-20$  ‰ PDB und  $\delta\text{D}$ -Werte zwischen  $-375$  und  $-100$  ‰ SMOW auf und kann so von biogenem Methan unterschieden werden (WHITICAR, 1996).

### *Methanotrophie*

Durch diffusive sowie advective Fluidbewegungen an Cold Vents oder durch den Aufstieg als freie Gasphase im Sediment (Ebullition) gelangt Methan aus der methanogenen Zone wieder in den Bereich der Sulfatreduktion [3.2] und der oxischen Zone [3.1]. Im aeroben Milieu wird es wieder zu  $\text{CO}_2$  umgesetzt mit einer erneuten  $^{12}\text{C}$ -Anreicherung von ca. 10 ‰ im freigesetzten  $\text{CO}_2$  (ALPERIN et al., 1988; WHITICAR, 1996). Die Prozesse der anaeroben Methanoxidation sind dabei belegt durch: 1) eine drastische Abnahme der Methankonzentration oberhalb der  $\text{CH}_4$ -Produktionszone, 2) die bevorzugte Konzentrationsabnahme von  $\text{CH}_4$  im Vergleich zu Ethan und Propan sowie 3) durch eine systematische Veränderung der C- und H-Isotope des residualen Methans innerhalb der Sulfatreduktionszone (IVERSEN & JØRGENSEN, 1985; MASUZAWA et al., 1992; WHITICAR, 1996).

In neueren Untersuchungen wird davon ausgegangen, daß ein Konsortium aus sulfatreduzierenden Mikroorganismen/Bakterien und retrograd arbeitenden methanogenen Bakterien (Reverse Methanogenese) verantwortlich sind für die Oxidation von Methan (HOEHLER et al., 1994; HANSEN et al., 1998). Gleichung [3.2] entspricht der Summenreaktion aus der retrograden Methanogenese  $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$  und der sich anschließenden Oxidation von  $\text{H}_2$  durch Sulfatreduktion  $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$ .

MATSUMOTO (1989) beschreibt zusätzlich eine Oxidation von Methan über die Reduktion von Eisenoxid ( $\text{CH}_4 + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 15\text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + 8\text{Fe}^{2+} + 9\text{H}_2\text{O}$ ) wodurch er die Bildung von Siderit mit schwerem  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert aus der Zersetzung von Gashydrat erklärt.



### 3.1.3 Rayleigh-Fraktionierungsprozesse bei der Kohlenstoff-Diagenese

Mit dem Verbrauch von organischer Substanz und  $\text{CO}_2$  mit der für die Methanogenese signifikanten Isotopenfraktionierung wird das residuale  $\text{CO}_2$  mit der Zeit sukzessive am schweren  $^{13}\text{C}$ -Isotop angereichert. Da diese diagentischen Veränderungen zum größten Teil in einem geschlossenem System ablaufen (ohne externe  $\text{CH}_4$ - oder  $\text{CO}_2$ -Zufuhr), können die isotopischen Veränderungen des residualen, des aktuell umgesetzten und des akkumulierten  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ -Pools durch eine Rayleigh-Fraktionierung (Destillation) beschrieben werden:

$$\delta R_{L \text{ residual}} = \left( (\delta R_{L0} + 1000) \cdot f^{\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)} \right) - 1000 \quad [3.7]$$

$$\delta R_{V \text{ aktuell}} = \left( (\delta R_{L0} + 1000) \cdot \frac{1}{\alpha} \cdot f^{\left(\frac{1}{\alpha} - 1\right)} \right) - 1000 \quad [3.8]$$

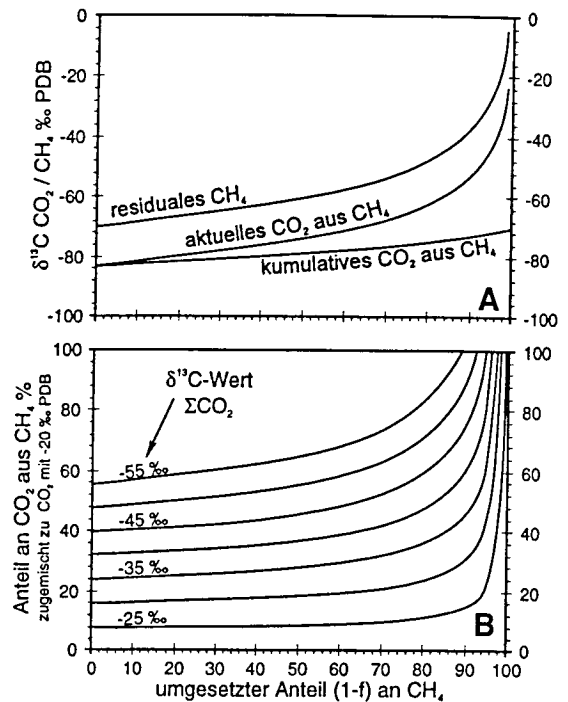
$$\delta R_{V \text{ akkumuliert}} = \left( \frac{(\delta R_{L0} + 1000)}{1 - f} \cdot \left( 1 - f^{\frac{1}{\alpha}} \right) \right) - 1000 \quad [3.9]$$

mit:  $L$  = liquid (umzusetzende Phase)  $v$  = vapor (umgesetzte Phase)  $\delta R_L$  =  $\delta$ -Wert der umzusetzenden Phase (z.B.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  der Organik, Methan)  $\delta R_{L0}$  = Ausgangswert der umzusetzenden Phase zum Zeitpunkt 0  $\delta R_V$  =  $\delta$ -Wert der entstandenen Phase (z.B.  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ )  $\alpha$  = Fraktionierungsfaktor (z.B. zwischen  $\text{Org.}/\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ;  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ )  $f$  = verbleibender Anteil von  $R_{L0}$

Dieser generell gültige Ansatz gilt u.a. auch für die Oxidation von Methan in der Sulfatreduktionszone und die bakterielle Reduktion von Sulfat. Beispielhaft sind diese Beziehungen in Abb. 3.4 A dargestellt. Sie zeigt, daß gleichzeitig mit der Anreicherung des schwereren Isotops in der residualen Phase die entstehende Phase ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) mit der fortschreitenden Umsetzung ebenfalls schwerer wird. Im geschlossenen System führt dies dazu, daß der Isotopenwert des kumulativen Produktes nach 100 % Umsatz identisch ist mit dem Isotopenwert des Eduktes. Abb. 3.4 B zeigt die Änderung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des residualen  $\text{CH}_4$ , dem zur Zeit aus  $\text{CH}_4$  gebildeten  $\text{CO}_2$  und dem kumulativen  $\text{CO}_2$  bei der Oxidation von Methan ( $\delta R_{L0} = -70 \text{ ‰}$ ) über Sulfatreduktion ( $\alpha = 1,014$ ). Es wird deutlich, daß eine starke isotopische Veränderung der residualen und der zur Zeit gebildeten Kohlenstoffspezies erst ab einem Umsatz von ca. 80 % erfolgt.

Für den methanbeeinflussten  $\text{CO}_2$ -Pool an Cold Vents und dessen Manifestation in den ausfallenden Karbonaten bedeutet dies, daß für die Bildung der negativen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im  $\Sigma\text{CO}_2$  entweder geringe Mengen  $\text{CO}_2$  eines nur wenig umgesetzten Methans oder aber größere Mengen eines schon stark angereicherten Methans dem vorhandenen  $\text{CO}_2$ -Pool zugemischt werden müssen. Exemplarisch ist der prozentuale Anteil, der für eine Veränderung des Isotopenwertes im gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  (ausgehend von  $-20 \text{ ‰}$  für  $\text{CO}_2$  aus mariner organischer Substanz) zu negativeren Werten nötig ist, in Abb. 3.4 B dargestellt. Selbst bei sehr leichtem  $\text{CO}_2$  zu Beginn der Methanoxidation ( $-84 \text{ ‰}$  in Abb. 3.4 A) an der Basis der Sulfatreduktionszone muß der Anteil am gesamten  $\text{CO}_2$ -Pool des Porenwassers ca. 40 % betragen, um einen typischen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $-45 \text{ ‰}$  im  $\Sigma\text{CO}_2$  zu erhalten.

Abb. 3.4: Diagramm A zeigt beispielhaft die isotopischen Veränderungen bei einer Rayleigh-Fraktionierung in einem geschlossenem System für die Oxidation von Methan ( $\delta_{R_{10}} = -70\text{‰}$ ) mit einem Fraktionierungsfaktor von  $\alpha = 1,014$  (WHITICAR, 1996). In B ist der prozentual benötigte Anteil (x) des aktuell freigesetzten  $\text{CO}_2$  dargestellt, der notwendig ist, um die  $\Sigma\text{CO}_2$  des Porenwassers ( $-20\text{‰}$ ) auf  $-25$  bis  $-55\text{‰}$  zu erniedrigen. Der Anteil x wurde in guter Näherung über eine einfache Wichtung bestimmt ( $\delta^{13}\text{C } \Sigma\text{CO}_2 = x \cdot \delta^{13}\text{C } \text{CO}_{2\text{Meth.}} + (1 - x) \cdot \delta^{13}\text{C } \text{CO}_{2\text{org.}}$ ).



Dies macht deutlich, daß der Kohlenstoff für die Karbonatbildung an Cold Vents zu einem überwiegenden Anteil einst als Methan vorlag. BOROWSKI et al. (1997) beschreiben zudem die Möglichkeit einer mehrfachen Wiederumsetzung von  $\text{CH}_4$  zu  $\text{CO}_2$  und erneut zu  $\text{CH}_4$  und sehen hierin einen Mechanismus für die Genese von sehr leichtem Methan ( $< -100\text{‰ } \delta^{13}\text{C PDB}$ ). Umgekehrt gilt, daß bei der Methanogenese über  $\text{CO}_2$ -Reduktion das residuale  $\text{CO}_2$  durch die starke Fraktionierung im  $\delta^{13}\text{C}$  immer schwerer wird, vergleichbar zum schwerer werdenden  $\text{CH}_4$  in Abb. 3.4 A (auch MOZLEY & BURNS, 1993). Dieser Mechanismus ist sehr wahrscheinlich ausschlaggebend für die Präzipitation isotopisch sehr schwerer 'dolomitischer' Karbonate ( $> 20\text{‰ } \delta^{13}\text{C PDB}$ ; PISCITO & MAHONEY, 1981; KELTS & MCKENZIE, 1982), wie sie auch von SAMPLE & REID (1998) vor Cascadia oder von THORNBURG & SUESS (1990) vor Peru an methanbeeinflussten Vents beschrieben wurden und im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls dargestellt sind.

### 3.1.4 C- und O-Isotopenfraktionierung bei der Kristallisation calcitischer, aragonitischer und dolomitischer Karbonatphasen

Generell beruhen Isotopenfraktionierungseffekte bei der Mineralgenese auf den Masseunterschieden der Isotope und des hierdurch bedingten unterschiedlichen Schwingungs- und Bindungsverhalten im Kristallgitter. Dies bewirkt grundsätzlich eine Anreicherung der schwereren Isotope in der Festphase und ist abhängig von der Umgebung im Kristallgitter und damit vom jeweiligen Mineral und dessen chemischer Zusammensetzung.

#### Sauerstoffisotope

Seit den Untersuchungen von MCCREA (1950) zu Isotopeneffekten bei der Genese *calcitischer Karbonate* ist bekannt, daß die Fraktionierung der Sauerstoffisotopen  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  entscheidend von der Tempe-

ratur bei der Kristallisation abhängt. EPSTEIN et al. (1953) stellten über die Analyse von Kalkschalen mariner Organismen eine erste Isotopenfraktionierungskurve in Abhängigkeit von der Temperatur auf, die für Paläotemperaturbestimmungen verwendet werden konnte. In Labor-Experimenten beobachteten O'NEIL et al. (1969) eine Abhängigkeit der  $^{18}\text{O}$ -Fraktionierung vom jeweils eingebauten Erdalkalielement in anorganisch gefällten trigonalen Karbonaten. Diese Unterschiede von einigen Promille führten sie sowohl auf die variierenden Kationenradien als auch auf die Masse des ausgefällten Erdalkali-Ions zurück, wohingegen GOLYSHEV et al. (1981) dies nur für Ione mit besonders großen Massen wie  $\text{Ba}^{2+}$  und  $\text{Pb}^{2+}$  anführen. TARUTANI et al. (1969) quantifizierten erstmals den Einfluß von  $\text{MgCO}_3$  im Calcitgitter auf den Einbau der Sauerstoffisotope und zeigten, daß für jedes Mol%  $\text{MgCO}_3$  der  $1000\ln\alpha$ -Wert der kristallisierenden Calcitphase um 0,06 größer wird ( $\text{Mg-Calcit} \approx 0,06 \text{ ‰}$  schwerer je 1 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ; bei  $25^\circ\text{C}$ ). Gleichzeitig untersuchten sie die Differenz in der Fraktionierung von Aragonit und Calcit ( $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Arag-Cc}}$ ) und beobachteten, daß bei  $25^\circ\text{C}$  der  $1000\ln\alpha$ -Wert von Aragonit um 0,6 größer ist als für Calcit. In einer Zusammenstellung geowissenschaftlich relevanter Isotopenfraktionierungsgleichungen und -faktoren erweiterten FRIEDMAN & O'NEIL (1977) die von O'NEIL et al. (1969) aufgestellte Gleichung zur Calcit- Fraktionierung um den von TARUTANI et al. (1969) ermittelten Mg-Korrekturterm ([3.10]; T in  $^\circ\text{K}$ ; in [3.10a] sind beide  $\delta$ -Werte auf den gleichen Standard bezogen).

- Mg-Calcit-Fraktionierung nach FRIEDMAN & O'NEIL (1977):

$$1000\ln\alpha = 2,78 (10^6/T^2) - 2,89 + 0,06 \cdot \text{Mol\% MgCO}_3 \quad [3.10]$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}} = e^{\frac{2,78 (10^6/T^2) - 2,89 + 0,06 \cdot \text{Mol\%MgCO}_3}{1000}} \cdot (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) - 1000 \quad [3.10a]$$

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von anorganisch gefälltem Calcit oder isotypen Karbonatphasen stützen sich die Aussagen zur O-Fraktionierung von **Aragonit** häufig auf biogen produziertes Material von Mollusken oder Foraminiferen. Die zeitweilig kontrovers geführte Diskussion, ob Aragonit relativ zu Calcit bevorzugt das schwere  $^{18}\text{O}$  (TARUTANI et al., 1969) oder leichte  $^{16}\text{O}$  (HORIBE & OBA, 1972) fraktioniert, ist heute weitgehend zugunsten der schwereren Fraktionierung von Aragonit entschieden worden (KIM & O'NEIL, 1997).

GROSSMAN & KU (1986) zeigten durch Analysen an aragonitischen Gehäusen der Foraminifere *Hoeglundina elegans*, daß Aragonit im Vergleich zum calcitischen Material der Gattung *Uvigerina* zwischen  $2,6$  und  $22,0^\circ\text{C}$  gleichbleibend um ca.  $0,6 \text{ ‰}$  an  $^{18}\text{O}$  angereichert ist. HUDSON & ANDERSON (1989) modifizierten die von GROSSMAN & KU (1986) aufgestellte Aragonit-Fraktionierungsformel, so daß der  $\delta$ -Wert des Wassers relativ zu SMOW verwendet werden kann ([3.11], t in  $^\circ\text{C}$ ). Gegenüber der von FRIEDMAN & O'NEIL et al. (1977) aufgestellten Calcitgleichung variieren die Differenzen zum schwereren Aragonit zwischen ca.  $0,6 \text{ ‰}$  bei  $2^\circ\text{C}$  und  $0,9 \text{ ‰}$  bei  $20^\circ\text{C}$  (Abb. 3.5).

- Aragonit-Fraktionierung nach HUDSON & ANDERSON (1989):

$$t = 19,7 - 4,34 \left[ \delta^{18}\text{O}_{\text{Arag(PDB)}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O(SMOW)}} \right] \quad [3.11]$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Arag(PDB)}} = \frac{19,7 - t + 4,34 \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O(SMOW)}}}{4,34} \quad [3.11a]$$

Für die Umrechnung von PDB in SMOW wurden folgende Beziehungen verwendet (FRIEDMAN & O'NEIL, 1977):  $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0,97002 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} - 29,98$ ;  $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03086 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30,86$ .

PATTERSON et al. zeigten 1993 eine weitere Gleichung für Aragonit [3.12], bestimmt an Otolithen von Süßwasserfischen, mit einer nur geringen Differenz von ca. 0,2 ‰ zur Calcit-Gleichung von FRIEDMAN & O'NEIL (1977) bei niedrigen Temperaturen (Abb. 3.5).

- Aragonit-Fraktionierung nach PATTERSON et al. (1993):

$$1000 \ln \alpha = 18,56 (1000/T) - 33,49 \quad [3.12]$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Arag}} = e^{\frac{18,56 (1000/T) - 33,49}{1000}} \cdot (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) - 1000 \quad [3.12a]$$

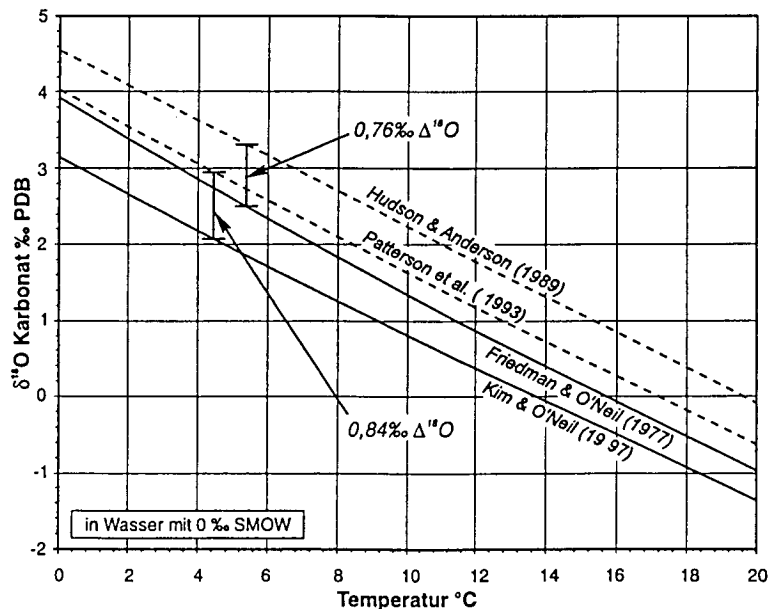
Eine neue Fraktionierungsgleichung für *Calcit* veröffentlichten KIM & O'NEIL (1997) [3.13] und stellten dabei heraus, daß der Unterschied in der Fraktionierungsdifferenz zur Aragonitgleichung von HUDSON & ANDERSON (1989) sowie zu PATTERSON et al. (1993) relativ gleichbleibend über einen Temperaturbereich von 40 bis 10°C ist (Abb. 3.5).

- Calcit-Fraktionierung nach KIM & O'NEIL (1997):

$$1000 \ln \alpha = 18,03 (1000/T) - 32,42 \quad [3.13]$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Cc}} = e^{\frac{18,03 (1000/T) - 32,42}{1000}} \cdot (1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}) - 1000 \quad [3.13a]$$

Abb. 3.5: Unterschiede in der Fraktionierung von Calcit (durchgezogene Linien) und Aragonit (gestrichelte Linien) im Gleichgewicht zu Wasser mit 0 ‰ SMOW in Abhängigkeit von der Temperatur.



Nach ihren Einschätzungen (KIM & O'NEIL, 1997) ist die Fraktionierungsdifferenz ( $\Delta^{18}\text{O}$ ) zu einem Aragonit berechnet nach HUDSON & ANDERSON (1989) mit 1,48 ‰ zu groß. Hingegen scheint ein Unterschied zu PATTERSON et al. (1993) mit nur 0,84 ‰ auch im Hinblick auf die Untersuchungen von TARUTANI et al. (1969) als wahrscheinlichere Fraktionierungsdifferenz zwischen Aragonit und Calcit zu gelten. Insgesamt folgt aus Abb. 3.5, daß Aragonit mit mindestens 0,2 und maximal 1,5 ‰  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Arag-Cc}}$  schwerer fraktioniert als Calcit, mit einer sehr wahrscheinlichen Fraktionierungsdifferenz zwischen 0,6 ‰ und 0,9 ‰  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Arag-Cc}}$ .

Noch stärker als Aragonit fraktioniert **Dolomit**, was nach frühen Untersuchungen von O'NEIL & EPSTEIN (1966) oder CLAYTON et al. (1968; [3.14], T in °K) zu einer  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung von 5 bis 7 ‰ relativ zu cogenetischem Calcit führt. FRITZ & SMITH (1970) zeigten, daß im Gegensatz zu Dolomit der weniger gut kristallisierte Protodolomit eine vergleichbare Fraktionierung aufweist, wie sie sich aus der  $\text{MgCO}_3$ -bedingten  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung nach TARUTANI et al. (1969) ergeben würde. Aus ihren experimentell ermittelten Daten bestimmte IRWIN (1980) die in Gleichung [3.14] gegebene Fraktionsierungsbeziehung zwischen Protodolomit und Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur (t in °C).

- Dolomit-Fraktionierung nach CLAYTON et al. (1968):

$$1000 \ln \alpha = 3,2 (10^6/T^2) - 2,0 \quad [3.14]$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} = \left( \frac{(1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{Dolo}})}{e^{\frac{3,2 (10^6/T^2) - 2,0}{1000}}} \right) - 1000 \quad [3.14a]$$

- Protodolomit-Fraktionierung nach IRWIN (1968):

$$t = 31,9 - 5,55 (\delta^{18}\text{O}_{\text{Proto(PDB)}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O(SMOW)}}) + 0,17 (\delta^{18}\text{O}_{\text{Proto(PDB)}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O(SMOW)}})^2 \quad [3.15]$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{H}_2\text{O(SMOW)}} = \frac{\sqrt{\left( \frac{5,55 - 0,34 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Proto(PDB)}}}{0,34} \right)^2 - \frac{31,9 - t - 5,55 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Proto(PDB)}} + 0,17 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Proto(PDB)}}^2}{0,17}}}{\frac{5,55 - 0,34 \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Proto(PDB)}}}{0,34}} \quad [3.15a]$$

All diese mineralogisch bedingten Effekte müssen bei der Interpretation von Isotopendaten berücksichtigt und korrigiert werden, um Aussagen über die Isotopie des Porenwassers und eine Beeinflussung durch andere Quellen, wie z.B. die Zersetzung von Gashydrat, zu erlauben.

### Kohlenstoffisotope

Im Gegensatz zu Sauerstoff ist die Fraktionierung des Kohlenstoffs nach ROMANEK et al. (1992) nicht von der Temperatur und auch nicht von der Kristallisationsrate abhängig. Allerdings zeigte sich in ihren Versuchen eine mineralabhängige Anreicherung von  $^{13}\text{C}$  mit  $1,0 \pm 0,2$  ‰ im Calcit und  $2,7 \pm 0,6$  ‰ im Aragonit relativ zum gelösten  $\text{HCO}_3^-$ . Eine äquivalente Fraktionierungsdifferenz zwischen Aragonit und

Calcit beobachteten auch TARUTANI et al. (1969) mit 1,8 ‰  $\Delta^{13}\text{C}_{\text{Arag-Cc}}$ . Abweichend von ROMANEK et al. (1992) beschreiben GROSSMAN & KU (1986) dagegen an Foraminiferen und Mollusken eine Abnahme des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes um 0,11 bis 0,13 ‰ je Grad Temperaturzunahme relativ zum gelösten anorganischen Kohlenstoff ( $\Sigma\text{CO}_2$ ) über einen Temperaturbereich von 2,6 bis 22 °C. Für Dolomit beobachteten SHEPPARD & SCWARCZ (1970) eine  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung von ca. 2,5 ‰ relativ zum Kohlenstoffeinbau von Calcit.

Diese mineralbedingten Fraktionierungsprozesse können aufgrund der großen Fraktionierungsunterschiede während der diagenetischen Umwandlung von organischer Substanz (Kap. 3.1) bei der Interpretation der Kohlenstoffisotopendaten an Cold Vent-Karbonaten weitgehend vernachlässigt werden.

### Isotopenfraktionierung der gelösten Kohlenstoffspezies

Von SPERO et al. (1997) und USDOWSKI & HOEFS (1993) ist in neueren Untersuchungen die schon von MCCREA (1950) gemachte Beobachtung wieder aufgegriffen worden, daß die  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Karbonat von der Menge des gelösten  $\text{CO}_3^{2-}$  und damit vom pH-Wert abhängt. SPERO et al. (1997) zeigen, daß mit zunehmender  $\text{CO}_3^{2-}$ -Konzentration (steigendem pH) die  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Karbonat deutlich abnehmen. Sie beschreiben ein Leichterwerden im *Sauerstoff* um 5,5 ‰ bei einer Zunahme des  $\text{CO}_3^{2-}/(\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ -Verhältnisses von 0 auf 100 %. Detailliert geben USDOWSKI & HOEFS (1993) die Isotopenunterschiede ( $\Delta^{18}\text{O}$ ) zwischen dem Wasser und den gelösten Karbonatspezies an, woraus  $\text{CO}_3^{2-}$  mit Abstand als leichteste Species hervorgeht (Tab III.1).

**Tab III.1:** Isotopenunterschiede ( $\Delta^{18}\text{O}$ ) im Sauerstoff für die Kohlenstoffspezies relativ zum lösenden Wasser (Temperatur 19 bis 25°C; USDOWSKI & HOEFS, 1993).

$\Delta^{18}\text{O}$	$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{CO}_{2(\text{aq})}$	$\text{CO}_{2(\text{Gas})}$
$1000\ln\alpha_{\text{C...H}_2\text{O}}$	39,6 ‰	34,6 ‰	18,3 ‰	56,3 ‰	41,6 ‰

Eine Zusammenfassung über die temperaturabhängige Fraktionierung im *Kohlenstoff* zwischen einer gasförmigen  $\text{CO}_{2(\text{Gas})}$ -Phase und den im Wasser gelösten Spezies  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  gibt USDOWSKI (1982). Aus Berechnungen folgt eine  $^{13}\text{C}$ -Anreicherung im  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  von ca. 10 - 11 ‰ relativ zu  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  (Temperaturintervall 0 - 10°C). Neuere Berechnungen von HALAS et al. (1997) bestätigen dies, wenn auch mit einer geringeren Fraktionierung von ca. 8 - 9 ‰ über das gleiche Temperaturintervall.

Für die Karbonatgenese bedeutet dies, daß abhängig vom Verhältnis  $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$  des Porenwassers isotopisch unterschiedliche Karbonate gefällt werden, wenn sowohl  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  an der Karbonatbildung direkt beteiligt sind (SPERO et al., 1997). Gleichzeitig würden durch den biologisch bevorzugten Verbrauch von  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  mit schweren  $\delta^{18}\text{O}$ - und leichten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten in einem geschlossenen System (z.B. Mikroenvironments an Bakterienfilmen) die gelösten Species  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  sukzessive an  $^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}$  angereichert werden (Rayleigh-Fraktionierung, Kap 2.1.2). Dies könnte ein möglicher Mechanismus für die Generierung sehr negativer  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte in Karbonaten von Cold Vents sein, da durch die angeregte bakterielle Aktivität ein hoher  $\text{CO}_2$ -Verbrauch in Mikroenvironments wahrscheinlich ist.

### 3.2 Baryte an Cold Vents, Sr-Isotopien und bakteriell beeinflusstes Sulfat

Baryt ( $\text{BaSO}_4$ ; rhombisch) als schwerlösliches Sulfat ( $a\text{Ba}^{2+} \cdot a\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow K_{\text{eq}} = 8,7 \cdot 10^{-11}$ ; FELMY et al., 1993) ist das häufigste Barium-Mineral der Erdkruste, das als hydrothermales Gangmineral in metallischen Lagerstätten des Kuroko-Typs (z.B. KUSAKABE et al., 1990) oder als Pseudomorphose nach Karbonat gebildet wird ( $\text{Ba}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + \text{CaCO}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ca}_2+ + \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; ZUSSMAN, 1996). Als weiteres Kation bauen marine Baryte verstärkt Sr in ihr Kristallgitter ein und zeigen dabei eine weitgehend uneingeschränkte Mischkristallreihe mit dem leichter löslichen Coelestin ( $a\text{Sr}^{2+} \cdot a\text{SO}_4^{2-} \Rightarrow K_{\text{eq}} = 2,4 \cdot 10^{-7}$ ; FELMY et al., 1993). Im marinen Milieu unverfestigter Sedimente ist der wichtigste Mechanismus der authigenen Barytbildung jedoch durch das Zusammentreffen von  $\text{Ba}^{2+}$ -reichen ( $\text{SO}_4^{2-}$ -armen) Poren- oder Fluidwässern mit  $\text{SO}_4^{2-}$ -reichem Poren- oder Bodenwasser gegeben (DEAN & SCHREIBER, 1978; TORRES et al., 1996, 1996 a). Die authigene niedrig-temperierte Genese von Baryten ist daher nicht zwingend an Fluid Venting gebunden, da 'gewöhnliche' diagenetische Lösungs- und Wiederausfällungsprozesse an der Untergrenze der Sulfatreduktionszone zur Kristallisation von Baryt führen können (TORRES et al., 1996 a).

Als Bariumquelle wird dabei häufig die Remobilisierung von  $\text{Ba}^{2+}$  durch die Lösung von detritischem bzw. biogenem Baryt angenommen, hervorgerufen durch eine bakterielle Sulfatreduktion in sub- bis anoxischen Bodenwassermilieus. In der Hochproduktivitätszone vor Peru nehmen TORRES et al. (1996 a) biogenen Baryt, der durch Organismen in der photischen Zone gebildet und nach ihrem Absterben am Meeresboden sedimentiert wird, als hauptsächliche  $\text{Ba}^{2+}$ -Quelle an. Hierbei zeigt sich in Porenwasserprofilen eine verstärkte Freisetzung von  $\text{Ba}^{2+}$  ab einer Sulfatkonzentration von  $< 3 \text{ mmol/L}$  (TORRES et al., 1996 a). Weiter beschreibt u.a. SUESS (1982) den Austausch von an Tonmineraloberflächen gebundenem Barium beim Übergang vom fluviatilen zum marinen Milieu durch K, Na und Mg des Meerwassers.

#### 3.2.1 Isotopenfraktionierung bei der bakteriellen Sulfatreduktion

Mit dem bakteriellen Umsatz von Sulfat, bei dem dieses als terminaler Elektronenakzeptor dient, ist eine biogene Isotopenfraktionierung verbunden, die sowohl das Schwefel- ( $\delta^{34}\text{S}$ ) als auch das Sauerstoffisotopenverhältnis ( $\delta^{18}\text{O}$ ) im residualen Sulfat verändert. Typisch für biogene Prozesse wird bevorzugt Sulfat mit leichtem Schwefel ( $^{32}\text{S}$ ) und leichtem Sauerstoff ( $^{16}\text{O}$ ) umgesetzt und das residuale Sulfat in einem der Rayleigh-Fraktionierung ähnlichen Prozeß am  $^{34}\text{S}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Isotop angereichert (HARTMANN & NIELSON, 1969; MIZUTANI & RAFTER, 1973; GOLDBERGER & KAPLAN, 1980; HOEFS, 1987). Daher können über die Analyse des  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes an Vent-induzierten Sulfatpräzipitationen zusätzliche Hinweise auf das diagenetische Milieu gewonnen werden ([3.2], [3.3]). Als Isotopen-Standard wird für Schwefel das Mineral Troilit ( $\text{FeS}$ ) eines Eisenmeteoriten aus dem Canyon Diablo verwendet (CDT).

Bei der *bakteriellen Sulfatreduktion* ( $\alpha_{\text{SO}_4+\text{H}_2\text{S}} \approx 1,03$ ) von 'normalem' Meerwassersulfat ( $\delta^{34}\text{S}$  ca. 20 ‰ CDT) kommt es daher zu einer Freisetzung von leichtem  $\text{H}_2\text{S}$ , das sich typischerweise mit gelösten Metallionen zu fröhenoidalem Pyrit verbindet und deutlich leichtere  $\delta^{34}\text{S}$ -Werten aufweist ( $< -10 \text{ ‰}$

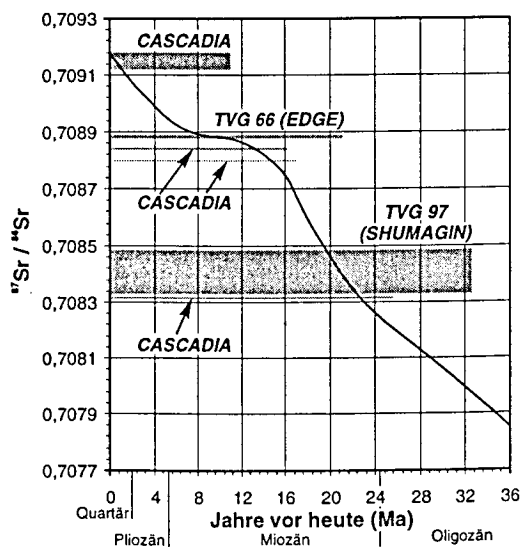


CDT; GOLDBERGER & KAPLAN, 1980). Im Vergleich ist die Fraktionierung im Sauerstoff geringer mit einem  $\Delta^{18}\text{S}/\Delta^{18}\text{O}$ -Verhältnis relativ zum Meerwassersulfat von 2,5 bis 4,5, oder noch höher (FRITZ et al., 1989). *Thermogen beeinflusstes Sulfat* zeigt im Gegensatz nur eine Erniedrigung im  $\delta^{18}\text{O}$ , wobei die Äquilibrationstemperatur mit  $\ln\alpha = 3251 \cdot (1000/T^2) - 0,0056$  nach LLOYD (1968) berechnet werden kann ( $T$  in °K). Hieraus folgt, daß Sulfat im Meerwasser ( $\delta^{18}\text{O}$  ca. 9,7 ‰ SMOW) aufgrund einer sehr langsamen kinetischen Äquilibration nicht im isotopischen Gleichgewicht zum  $\text{H}_2\text{O}$  des Meerwassers steht (LLOYD, 1967, 1968). Eine thermische Äquilibration unterhalb von 180°C bewirkt daher eine Veränderung der O-Isotope im Sulfat zu Werten über 10 ‰  $\delta^{18}\text{O}$  SMOW und zeigt somit einen Isotopenshift, wie er auch bei der biogenen Sauerstoff-Fraktionierung zu beobachten ist. Trotz dieser gleichen Isotopenveränderungen kann durch die Analyse authigener Sulfatphasen eine thermogen äquilibrierte Sulfatquelle gegen residuales Sulfat einer bakteriellen Beeinflussung ( $\delta^{34}\text{S} > 20$  ‰ CDT und  $\delta^{18}\text{O} > 10$  ‰ SMOW) abgegrenzt werden (z.B. MIZUTANI & RAFTER, 1973).

### 3.2.2 Das $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis als Hinweis auf die Fluid-Herkunft

Strontium als wichtigstes Spurenelement im Meerwasser hat aufgrund seiner langen Verweildauer (2 - 3 Ma) eine global homogene Verteilung sowohl in der Konzentration als auch im  $^{86}\text{Sr}/^{87}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis. Aufgrund klimatischer Schwankungen sowie wechselnder tektonischer und hydrothormaler Aktivität (BRAAS, 1976; RAYMO et al., 1988; HODELL et al., 1989; RICHTER et al., 1992) veränderte sich das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis jedoch im Laufe der Erdgeschichte und nimmt seit Beginn des Tertiärs stetig zu (Abb. 3.6; BURKE et al., 1982; DIA et al., 1992; PAYTAN et al., 1993). Strontiumhaltige Minerale wie Karbonate oder Baryt können daher als Monitor dieser Veränderungen genutzt werden, da nach GOLDBERGER et al. (1969) keine Sr-Fraktionierung bei der Kristallisation auftritt und das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Isotopenverhältnis dem der Lösung zum Zeitpunkt der Präzipitation entspricht. Rezente bis subrezente Baryt- oder Karbonatpräzipitate zeigen bei einer überwiegend durch bodennahes Porenwasser beeinflussten Genese daher das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des heutigen Meerwassers (0,709175; PAYTAN et al., 1993).

Abb. 3.6: Sr-Isotopenvariation des Meerwassers während der letzten 36 Mill. Jahre (PAYTAN et al., 1993). Die grau hinterlegten Bereiche entsprechen der Varianz in den Sr-Analysen der jeweiligen Arbeitsgebiete (EDGE Baryt; SHUMAGIN und CASCADIA Karbonate).



Zusätzlich zur zeitlichen Variation im Meerwasser und der daraus gebildeten Minerale besteht für die Häufigkeit von  $^{87}\text{Sr}$  und  $^{86}\text{Sr}$  ein deutlicher Unterschied zwischen Gesteinen der kontinentalen und ozea-

nischen Kruste. Dies beruht auf der Inkompatibilität von Rubidium für die Schmelzen des oberen Mantels, wodurch Rb als lithophiles Element in kontinentalen Gesteinen angereichert wird und  $^{87}\text{Rb}$  zu  $^{87}\text{Sr}$  zerfällt. Krustenmaterial und der daraus resultierende terrigene Detritus weisen demzufolge ein höheres  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis (0,72) als die basischen Gesteine der Ozeankruste (0,704) auf.

Durch die Lösung von älteren Evaporit- / Karbonathorizonten, unterschiedlich zusammengesetzte Sedimente (marin-vulkanisch / terrestrisch / biogen-karbonatisch) oder durch Reaktionen mit der ozeanischen Kruste kann es insbesondere bei erhöhten Temperaturen in größerer Sedimenttiefe zu einer signifikanten Veränderung des Isotopenverhältnisses relativ zum Meerwasser kommen. So veränderte Porenwässer können als aufsteigende Fluide an Cold Vents eine Veränderung des oberflächennahen Poren- oder Bodenwassers bewirken, was sich in den hieraus ausfallenden Präzipitaten widerspiegelt. Da es sich hierbei generell um ein Mischsignal handelt, sind Angaben über das primäre Fluidsignal erschwert und fundierte Angaben zur Aufstiegstiefe nur in Verbindung mit tiefreichenden Porenwasserprofilen und einer genauen Kenntnis der anstehenden stratigraphischen Einheiten möglich (z.B. SAMPLE & REID, 1998). Dennoch kann anhand der Sr-Isotopenverhältnisse eine Beeinflussung der Fluidchemie durch die Lösung von kontinentalem Detritus ('radiogenes' Sr) oder der ozeanischen Kruste von unbeeinflusstem rezenten Meerwasser unterschieden werden (ELDERFIELD et al., 1990; DIA et al., 1993; AQUILINA et al., 1997; SAMPLE & REID, 1998).

### 3.3 Gashydrate und Cold Vents - ein kausaler Zusammenhang ?

Gashydrate, eine eisähnliche Verbindung aus Gasmolekülen und Wasser wurden bereits 1811 von Sir Humphrey Davy beschrieben, fanden aber erst ab den 30er Jahren des folgenden Jahrhunderts aufgrund von Transportproblemen in Gaspipelines sowie in den 60er Jahre durch die Entdeckung von natürlichen Gashydraten im sibirischen Messoyakha Gasfeld ein größeres Interesse (KVENVOLDEN, 1994). Da ihre Genese neben einer hohen Gaskonzentration (in der Natur vorwiegend Methan) eine niedrige Temperatur sowie hohen Druck voraussetzt, ist ihr Vorkommen im marinen Bereich auf die polaren Schelfgebiete und vor allem auf die kontinentalen Abhänge konzentriert (Abb. 3.7). Neben den in Abb. 3.7 aufgezeigten Gashydratvorkommen sind weitere direkte Nachweise aus dem Schwarzen und Caspischen Meer sowie von der Küste Nigerias und Nord-Norwegens beschrieben (GINSBURG, 1998). Eine Zusammenstellung auch indirekt (seismisch) nachgewiesener Vorkommen geben KVENVOLDEN et al. (1993) und KVENVOLDEN (1998).

Aufgrund einer häufig zu beobachtenden räumlich engen Assoziation von Gashydraten und Cold Vents (Abb. 3.7 im Vergleich zu Abb. 1.1) stellt sich die Frage, inwieweit die Bildung und Destabilisierung von Gashydrat Einfluß auf die Fluid-Prozesse, den geochemischen Stoffumsatz und die Fällung von Mineralpräzipitaten an Cold Vents nimmt (KASTNER et al., 1990; SUESS et al., 1998 in Vorb). Mit der Freisetzung von salzfreiem Wasser bei der Gashydratdestabilisierung ist in bezug auf Cold Vents eine weitere bedeutende Fluid-Quelle gegeben, die durch eine Erniedrigung der Chlorid-Konzentration im

Porenwasser schon häufiger nachgewiesen wurde (Kap. 3.3.3). Generell muß bei so beeinflussten Fluiden von einer Mischung zwischen 'normalem' Porenwasser, dem gelösten Gashydratwasser sowie eventuellen residualen Laugen der Gashydratgenese ausgegangen werden, was bei der Interpretation karbonatischer Cold Vent-Präzipitate berücksichtigt werden muß.

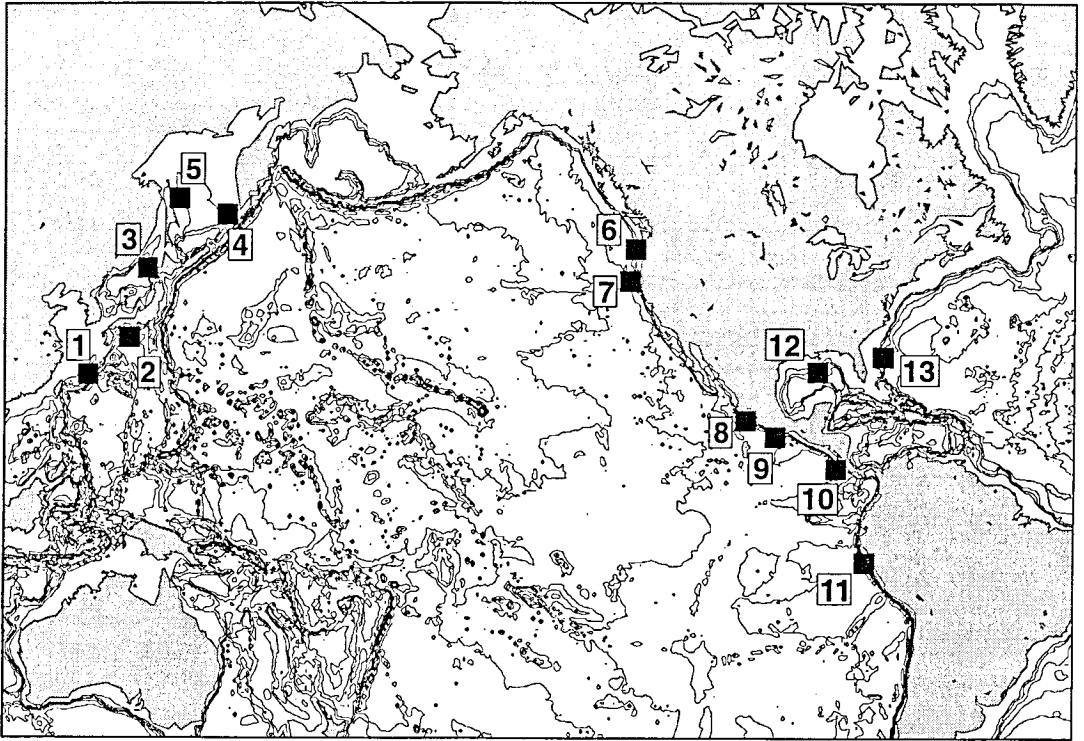
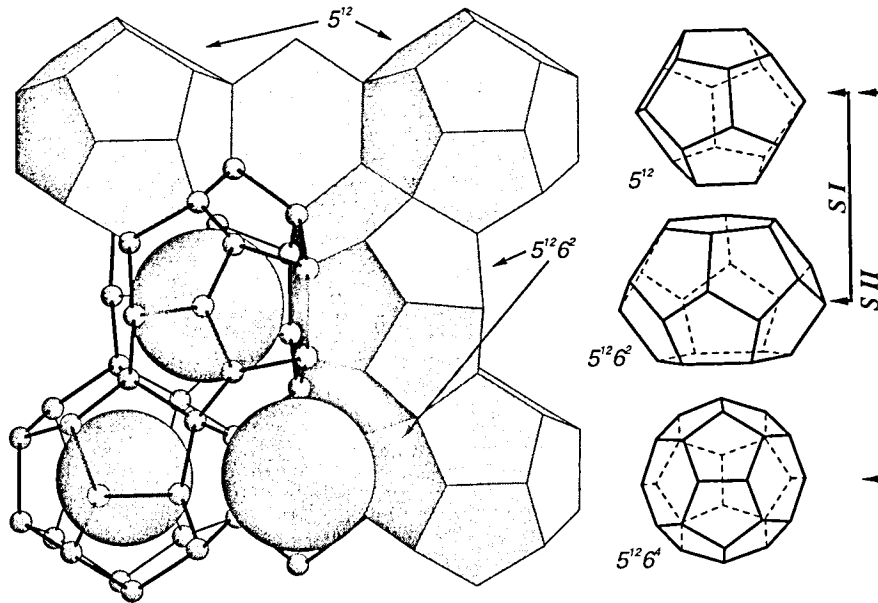


Abb. 3.7: Marine Gashydratvorkommen im Pazifik und westlichen Atlantik, die durch Funde belegt sind: (1) Okinawa Trog (SAKAI et al., 1990), (2) Nankai Trog ODP 131 (TAIRA et al., 1991); (3) Japan See ODP 127 (TAMAKE et al., 1990); (4) Paramushir (ZONENSHAYN et al., 1988), (5) Sahkalin (GINSBURG et al., 1993); (6) Hydrate Ridge / CASCADIA ODP 146, SO110 (WESTBROOK et al., 1994; SUESS & BOHRMANN, 1997); (7) Eel River Basin (BROOKS et al., 1991); (8) Mexico DSDP 66 (SHIPLEY & DIDYK, 1982), (9) Guatemala DSDP 84 (KVENVOLDEN & MACDONALD, 1985), (10) Costa Rica DSDP 84 (KVENVOLDEN & MACDONALD, 1985); (11) Peru ODP Leg 112 (KVENVOLDEN & KASTNER, 1990); (12) Golf von Mexico (BROOKS et al., 1984; MACDONALD et al., 1994; SASSEN & MACDONALD, 1994) (13) Blake Outer Ridge DSDP 76 / ODP 164 (KVENVOLDEN & BARNARD, 1983; PAULL et al., 1996).

### 3.3.1 Struktur und Zusammensetzung natürlicher Gashydrate und ihre Stabilitätsbedingungen im marinen Milieu

Gashydrate zählen aufgrund ihrer Käfigstruktur aus Wassermolekülen um ein Gasmolekül chemisch zu den Clathraten (lat. clathratus: eingekapselt). Sie kristallisieren meist im kubischen System mit zwei unterschiedlichen Strukturen, wovon die häufigere natürliche SI-Struktur in den Käfigen des raumzentrierten Gitters überwiegend Methan und andere Gasmoleküle ähnlichen Durchmessers ( $3,5 - 5,5 \text{ \AA}$ ) wie  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}$  aufnehmen kann. Indirekt über Kanten verbundene Pentagondodekaeder (12 fünfseitige Flächen  $5^{12}$ , mittlerer Durchmesser  $\varnothing 3,95 \text{ \AA}$ ) bilden als Grundbausteine des Kristallgitters eine zweite größere Käfigstruktur ( $5^{12}6^2$ ,  $\varnothing 4,33 \text{ \AA}$ ; Abb. 3.8). Bei Struktur SII resultiert der Kristallaufbau als Diamantstruktur in der Ausbildung von Käfigen, die groß genug sind, auch längerkettige Kohlenwasserstoffe

bis iso-Butan aufzunehmen (SLOAN, 1990, CHRISTIANSEN & SLOAN, 1994). Als Grundbaustein dient wieder der  $5^{12}$ -Käfig, der durch eine flächenparallele Anordnung  $5^{12}6^4$ -Käfige bildet ( $\varnothing$  4,73 Å).



**Abb. 3.8:** Die häufigste natürliche Gashydratstruktur SI besteht aus zwei verschiedenen Wasserkäfigen ( $5^{12}$  und  $5^{12}6^2$ ), in denen je ein Gasmolekül unterschiedlicher Zusammensetzung Platz findet. Die seltenere SII-Struktur besteht aus  $5^{12}$  und  $5^{12}6^4$  Käfigen.

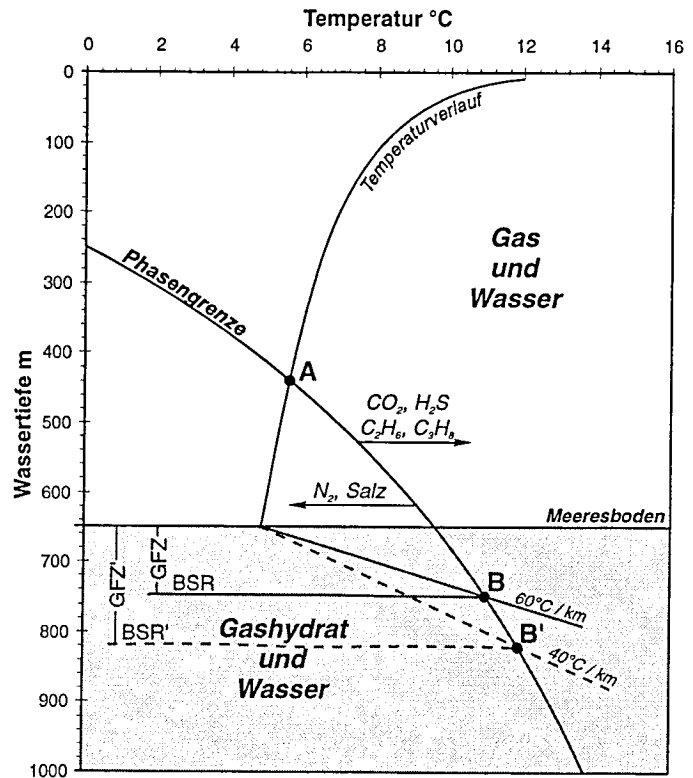
Als nicht kubische Struktur sind hexagonale Gasclathrate synthetisiert und 1994 vor Mexico als natürliche Bildung nachgewiesen worden (SASSEN & MACDONALD, 1994). Hierbei resultiert die Verbindung der  $5^{12}$ -Käfige in einer mittleren  $4^35^66^3$ - ( $\varnothing$  4,06 Å), und einer großen  $5^{12}6^8$ -Käfigstruktur ( $\varnothing$  5,71 Å).

Generell können Gashydrate bei ihrer Kristallisation gleichzeitig verschiedene Gasmoleküle in getrennten Wasserkäfigen einlagern, abhängig von ihrer Häufigkeitsverteilung im ungebundenen Zustand (gasförmig bzw. gelöst). Neben bakteriell gebildetem Methan sind es in der Natur vor allem  $H_2S$  und  $CO_2$  und seltener thermogene Kohlenwasserstoffe wie Ethan, Propan und iso-Butan, die relativ zum ungebundenen Gas bevorzugt eingebaut werden und stabilisierend auf die Gashydratstruktur wirken (SLOAN, 1990). Als chemische Zusammensetzung ergibt sich für ein an Methan gesättigtes SI-Gitter  $CH_4 \cdot 5,75 H_2O$  (SLOAN, 1998), wobei eine Gashydratbildung möglich ist, wenn nur für ca. 90 % der Käfige Gasmoleküle vorhanden sind (SLOAN, 1990).

Für die Interpretation von Porenwasseranalysen aus gashydrathaltigen Sedimenten ist von Bedeutung, daß wie bei der Eisbildung keine gelösten Ione oder Moleküle in das Kristallgitter aufgenommen werden und eine isotopische Anreicherung von  $^{18}O$  und D in den Wasserkäfigen des Gashydrats erfolgt. Die Fraktionierung entspricht aufgrund des hohen Wassergehaltes von ca. 80 % (SLOAN, 1996) in etwa den Werten bei der Eisbildung und beträgt für Sauerstoff zwischen 2,7 und 3,1 ‰ und für Wasserstoff zwischen 19,5 bis 23,5 ‰ (O'NEIL, 1968; CRAIG & HOM, 1968; ARNASON, 1969; DAVIDSON et al., 1983).

Die Bildung von Gashydrat ist neben einer ausreichenden Gasmenge und deren Zusammensetzung von den physikalischen P/T-Bedingungen abhängig, die das Vorkommen von Gashydrat im marinen Be-

reich allgemein ab ca. 300 m Wassertiefe thermodynamisch ermöglichen. Der Verlauf der Phasengrenze für reines Methanhydrat in Wasser ohne Salzfracht ist in Abb. 3.9 dargestellt und zeigt eine Zunahme der Temperatur bei steigendem Druck (SLOAN, 1990).



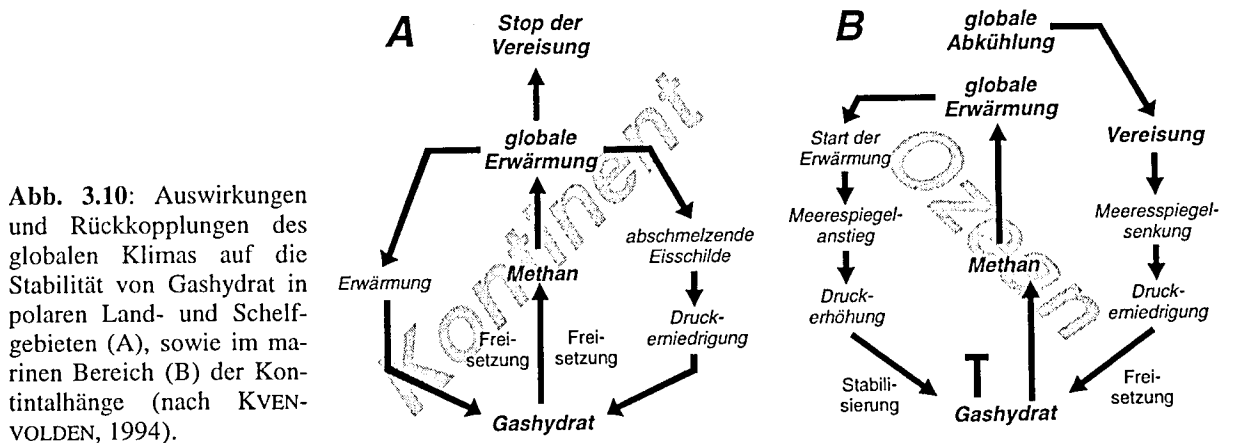
**Abb. 3.9:** Schematisches Phasendiagramm von reinem Methanhydrat in reinem Wasser. Nach dem Temperaturprofil in der Wassersäule sind Gashydrat ab einer Tiefe von ca. 440 m thermodynamisch stabil (**A**), aber erst im Meeresboden ab 650 m Wassertiefe treten sie auf, da nur hier die Gaskonzentrationen für eine Kristallisation hoch genug sind.

Durch größere Gasmoleküle als Methan (z.B.  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) verschiebt sich der Phasenübergang zu höheren Temperaturen und vergrößert den P/T-Stabilitätsbereich relativ zu reinen Methanhydraten. Entgegengesetzt wirken  $\text{N}_2$  als Gasphase sowie im Wasser gelöste Ione, was für die Stabilitätsbedingungen im marinen Milieu von Bedeutung ist (dazu Kap. 6.7.2; SLOAN, 1990; DHOLABHAI et al., 1991; DICKENS & QUINBY-HUNT, 1994 und 1997). Abhängig vom Temperaturprofil in der Wassersäule und im Meeresboden bildet sich eine Gashydrat führende Zone (GFZ) aus, die fast ausschließlich auf den Meeresboden beschränkt ist, da nur hier die Gaskonzentrationen hoch genug werden, um eine Gashydratbildung zu bewirken. Ausnahmen bilden die schlotartig ins Bodenwasser ragenden  $\text{CO}_2$ -Hydrate des Okinawa Trops (SAKAI et al., 1990) und die direkt am Meeresboden anstehenden Gashydrate im Golf von Mexico (MACDONALD et al., 1994) sowie die untersuchten Vorkommen im Arbeitsgebiet CASCADIA (SUESS & BOHRMANN, 1997; BOHRMANN et al., 1998).

Die Untergrenze der GFZ wird durch die Überschreitung der Phasengrenze infolge der geothermisch bedingten Temperaturzunahme bestimmt (Abb. 3.9: **B**, **B'**; 60 und 40°C/km). Die Mächtigkeit der GFZ ist daher abhängig vom Verlauf der Phasengrenze (Salzgehalt des Wassers, Gaszusammensetzung des Hydrates), der Bodenwassertemperatur und dem Temperaturprofil im Meeresboden. Aufgrund dieser einwirkenden Parameter sind alle natürlichen Gashydrat-Vorkommen, ob marin oder terrestrisch, auf die flachere Geosphäre beschränkt (KVENVOLDEN, 1993).

### Einflüsse des Klimas auf die Gashydrat-Stabilität

Durch ihre thermodynamischen Stabilitätsbedingungen und ihr Vorkommen wird die Bildung und Zersetzung von Gashydraten auch durch das Klima und dessen Veränderungen beeinflusst. KVENVOLDEN (1994) beschreibt eine Abfolge von Ereignissen für marine und kontinentale Gashydratvorkommen während Warm- und Kaltzeiten, die in Abb. 3.10 wiedergegeben sind. Zusammengefaßt ergibt sich während **Warmzeiten** eine Stabilisierung der marinen Hydrate unterhalb von 300 bis 500 m Wassertiefe, da auf sie die hydrostatische Druckerhöhung weit mehr Einfluß ausübt als ein Temperaturanstieg des Bodengewässers. Gleichzeitig werden jedoch die polaren Vorkommen an Land und in den Schelfregionen instabil (HARVEY & HUANG, 1995) und verstärken die globale Erwärmung. In **Kaltzeiten** hingegen bewirken die Temperaturerniedrigung und die zunehmende Eislast eine generelle Stabilisierung von Gashydrat in den polaren Land- und Schelfregionen. Durch das Absinken des Meeresspiegels und die damit einhergehende Druckerniedrigung werden Gashydratvorkommen durch die gleichbleibende geothermische Erwärmung an der Basis der GFZ beginnend instabil (PAULL et al., 1996).



Durch die Freisetzung von Methan in die Atmosphäre mit einem im Vergleich zu  $\text{CO}_2$  weit größeren Treibhauspotential ergibt sich wie aus Abb. 3.10 ersichtlich eine Rückkopplung auf das globale Klima. Infolge der enormen in Gashydraten gebundenen Methanmenge (ca. 3000 mal mehr als in der Atmosphäre; ENGLEZOS & HATZIKIRIAKOS, 1994) scheint eine vergangene und möglicherweise zukünftige Beeinflussung des Kohlenstoffkreislaufs und Klimas durch die Zersetzung von marinen oder terrestrischen Gashydraten sehr wahrscheinlich (PAULL et al., 1991; DICKENS et al., 1995 und 1997; KERR, 1997).

### 3.3.2 Geochemische Anomalien und seismische Reflektoren als Nachweis von Gashydrat

*Geochemisch* zeigt sich in Sedimentkernen ein ehemaliges Vorhandensein von Gashydrat durch die Abnahme der Chloridkonzentration im Porenwasserprofil, da durch die Gashydratzersetzung während des Bohrens, Hievens und der Probenbearbeitung reines Wasser freigesetzt wird (HESSE, 1990; KVENVOLDEN, 1998). Beobachtet wurden solche Chloridanomalien in Gashydrat führenden Sedimenten in mehreren DSDP- und ODP-Bohrungen (DSDP Leg 67: HESSE & HARRISON, 1981; Leg 76: KVENVOLDEN & BERNARD, 1983; Leg 84: KVENVOLDEN & MACDONALD, 1985 und ODP Leg 112:

KVENVOLDEN & KASTNER, 1990; Leg 141: BROWN et al., 1996). Generell ist eine Chloridabnahme im Porenwasser nicht an eine Zersetzung von Gashydraten gebunden. Sie kann ebenso durch eine Süßwassermigration vom Kontinent (MARTIN et al., 1991; KASTNER et al., 1991), die Wasserabgabe von Tonmineralen in größerer Sedimenttiefe sowie durch eine Bindung von  $\text{Cl}^-$  im Gitter von Tonmineralen (Clay Membran Ion Filtration) verursacht werden (KASTNER et al., 1991). Parallel zur Chloridabnahme verschiebt sich durch die Abgabe des schwereren Hydratwassers das an sich kontinuierlich leichter werdende Sauerstoffisotopensignal des Porenwassers (BROWN et al., 1996) häufig zu größeren  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Isotopenwerten (KVENVOLDEN & KASTNER, 1990).

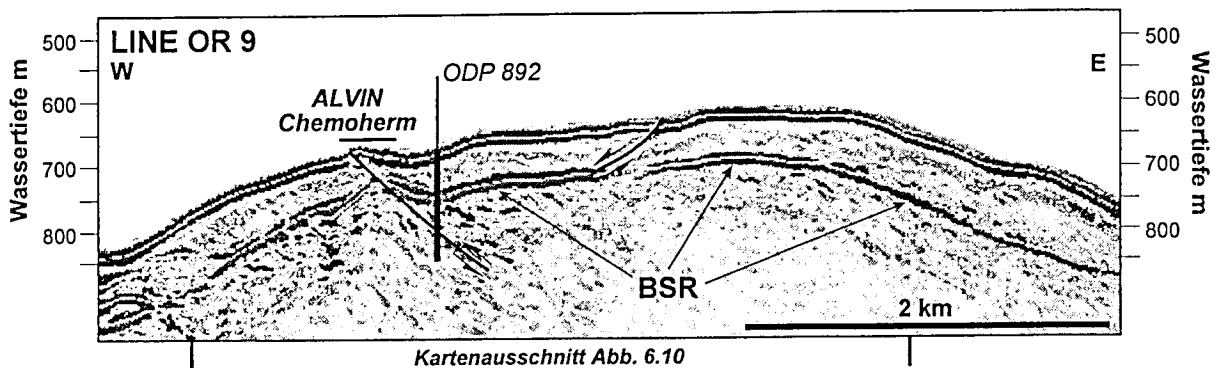


Abb. 3.11: Der BSR (Bottom-Simulating Reflector) markiert die Untergränze der Gashydrat führenden Zone. Dargestellt ist das seismische Profil OR 9 am nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge im Arbeitsgebiet CASCADIA mit der Lage der ODP-Bohrung 892 und des 'ALVIN-Chemoherms', einem durch Venting aufgebauten Karbonatkomplex. Deutlich ist eine Aufdomung des BSR an der westlichen Störung zu erkennen, an der geothermisch erwärmte Fluide aufsteigen. Der markierte Bereich 'Kartenausschnitt' entspricht der in Abb. 6.10 gezeigten bathymetrischen Karte (nach WESTBROOK et al., 1994).

Trotz zahlreicher direkter Funde und geochemischer Anomalien ist der häufigste Hinweis auf marines Gashydrat führende Sedimentschichten eine subparallel zum Meeresboden verlaufende *seismische Reflexion*. Dieser als Bottom Simulating Reflector (BSR) bezeichnete Horizont zeigt infolge einer größeren seismischen Geschwindigkeit in den Gashydrat-zementierten Schichten oberhalb und den nicht Gashydrat-zementierten Sedimentbereichen unterhalb eine negative Polarisierung (Abb. 3.11; TUCHOLKE et al. 1977; SHIPLEY et al., 1979; HYNDMAN & SPENCE, 1992). Verstärkt wird dieser Effekt durch freies Gas unterhalb des BSR, das durch die darüber liegenden zementierten Sedimente am Aufsteigen gehindert wird (ODP Leg 141: BANGS et al., 1993; Leg 146: WESTBROOK et al., 1994; MACKAY et al., 1994 und Leg 164: PAULL et al., 1996).

Die Tiefe des BSR sollte dabei entsprechend der herrschenden P/T-Bedingungen mit der Untergränze des Stabilitätsbereiches des Gashydrates (GFZ) korrespondieren. Allerdings zeigen sich häufiger Differenzen zwischen einer theoretisch angenommenen und der wirklichen BSR-Tiefe, die auf variable Zusammensetzungen im Gashydrat und im Porenwasser zurückgeführt werden könnten. Möglich wäre zudem eine Verlagerung des BSR durch tektonische Hebungen oder eine Destabilisierung der Gashydrate während Glazial- / Interglazial-Zeiten.



## 4 *Baryt und Mg-Calcit in einem sulfatreduzierenden Bildungsmilieu: Arbeitsgebiet EDGE*

An Station TVG 66 im Arbeitsgebiet EDGE (Abb. 2.4) gelang es, während SO97 direkt ein aktives Vent-Feld mit über 100 calyptogenen Muscheln zu bergen (SUESS, 1994). Bei der Beprobung des TV-Greifens fielen gelbliche mm- bis cm-große Präzipitate auf, die zum Teil als Überzüge auf kiesgroßen Dropstones sowie als isolierte Aggregate nahe potentieller Fluidkanäle kristallisierten. Die Füllung dieser cm-breiten und dm-langen Kanäle ließ eine 'wäßrige' Matrix erkennen (BOHRMANN et al., 1994), so daß ein authigenes Mineralwachstum ungestört in den offenen Porenraum erfolgen konnte. Wie XRD- und EDS-Analysen ergaben, handelt es sich um Sr-haltige authigene Barytaggregate, deren morphologisch- und geochemisch-konzentrischer Aufbau eine pulsierende Fluidtätigkeit widerspiegelt. Vor der selektiven Beprobung des Baryts wurden vier Subkerne (A bis D) in den noch geschlossenen Greifer eingebracht um ein ungestörtes Sediment- und Porenwasserprofil erarbeiten zu können. Mineralogische und geochemische Untersuchungen dieser Kerne zeigten zudem eine authigene Mg-calcitische Karbonatphase, deren Isotopen-Signatur im Gegensatz zu vielen anderen Cold Vent Lokationen keinen Einfluß von Methan erkennen läßt. Oberflächlich sehr leichte Sauerstoffisotope verweisen dagegen auf eine primär biogen induzierte Karbonatgenese oberhalb einer durch Sulfatreduktion gekennzeichneten Zone, der sich eine anorganische Weiterkristallisation durch die Zersetzung von organischer Substanz über Sulfatreduktion anschließt ([3.3]).

### 4.1 **Konzentrische Baryt-Präzipitate als Abbild eines pulsierenden Fluid Venting**

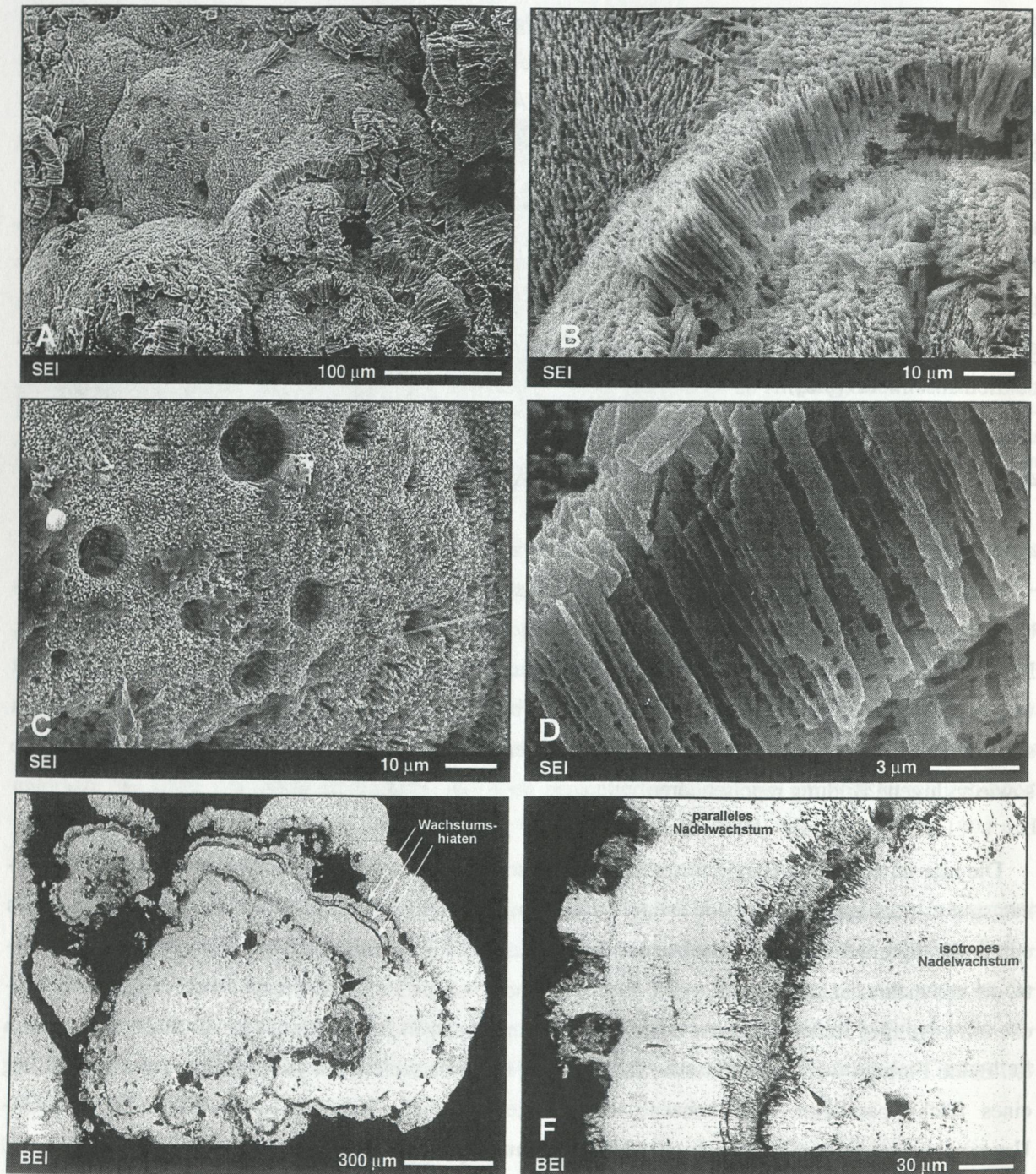
#### 4.1.1 **Morphologische Beschreibung der lagig zonierten, nadeligen Barytaggregate**

Authigener Baryt als gut kristallisierte Phase weist häufig einen tafeligen Habitus nach (001) auf, wobei sowohl Aggregate aus verzwillingten Plättchen mit einer übergeordnet rhomboedrischen Form (T. NÄHR und A. DERKACHEV pers. Mitt.) als auch kugelige Aggregate (TORRES et al. 1996) beobachtet wurden. PAYTAN et al. (1993) sowie SUESS (1982) beschreiben weiter sehr kleine ( $< 5 \mu\text{m}$ ) prismatisch ausgelängte Einzelkristalle sowie schlecht kristallisierte Phasen mit rundlichem Habitus, die eine biogene sowie authigene Bildung repräsentieren.

Die hier untersuchten Baryte lassen makroskopisch zwei unterschiedliche Formen erkennen. Zum einen sind es flächige Überzüge von weniger als 1 mm Dicke, die insbesondere auf kiesgroßen Dropstones oder verfestigtem Sediment zu beobachten sind. Häufiger zeigen sich jedoch bis zu 1 cm große Aggregate, die aus mehreren kugeligen Formen (Lepisphären;  $\varnothing$  0,1 bis 3 mm) aufgebaut an der Aggregatoberfläche ein kugeliges Relief erkennen lassen, das bei den flächigen Bildungen nur in Ansätzen zu erkennen ist. Beide Formen weisen ein internes Gefüge aus feinen Barytblättchen oder -nadeln unter Ausbildung eines flächig-parallelen oder konzentrischen Lagenbaus auf (Tafel IV.1 und Tafel IV.2). REM-Untersuchungen zeigten einen typischen Nadeldurchmesser von 0,5 bis 3  $\mu\text{m}$  (Tafel IV.1 D; Tafel IV.2 D und F). Je nach Länge der Nadeln sind die daraus gebildeten Lagen zwischen 5 und 200  $\mu\text{m}$  dick mit

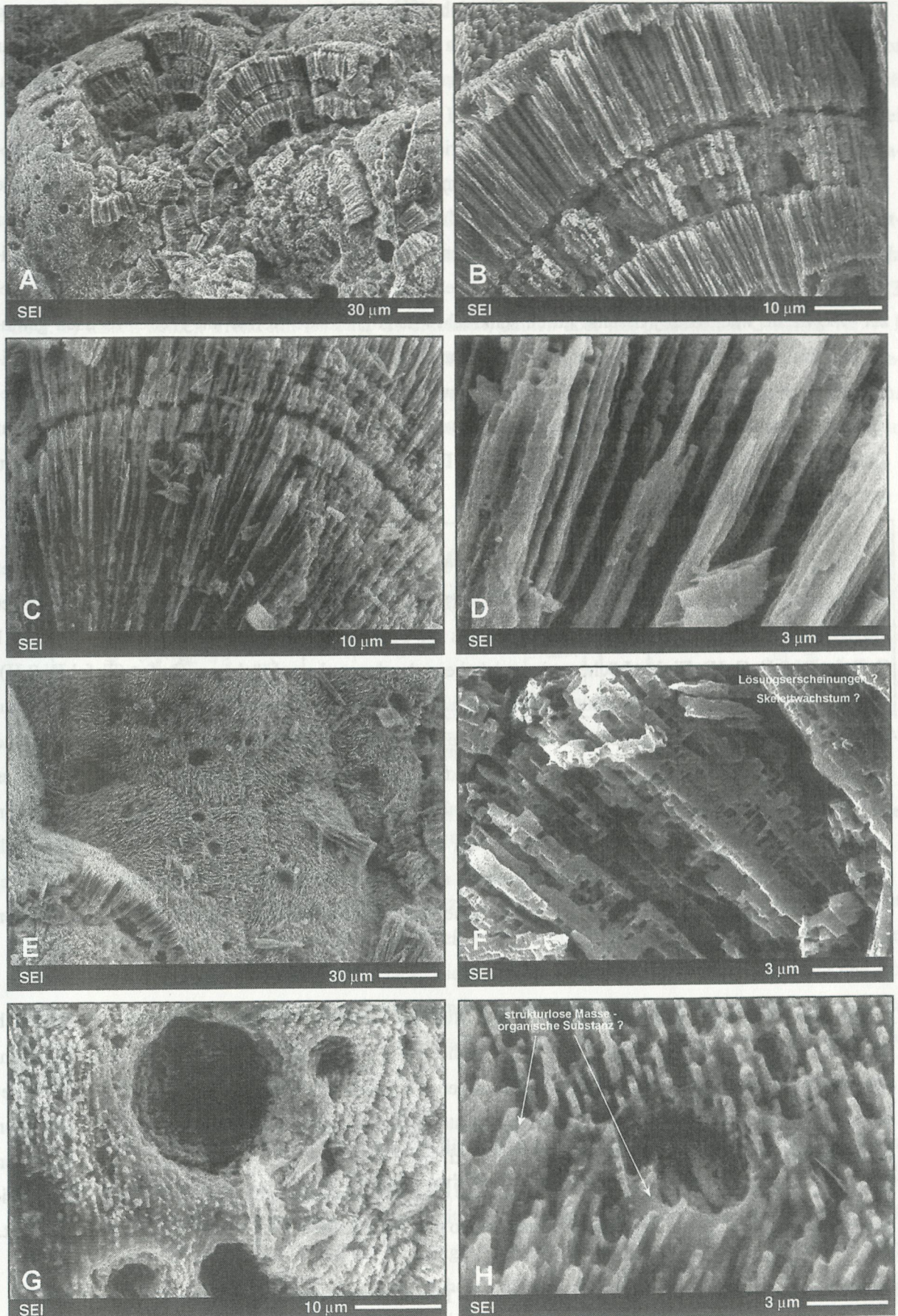


parallel bis subparallel zueinander verlaufenden Ober- und Unterseiten, was auf eine gleichmäßige und kontinuierliche Kristallisation einzelner Lagen schließen läßt. Auffallend sind unregelmäßige Kerben und Ausbuchtungen an den Prismenflächen der Nadeln oder Blättchen, deren Gestalt innerhalb einer Lage gleich bleibt, zwischen den Lagen aber deutliche Unterschiede aufweist (Tafel IV.2 B, C, D und F). Der Grund für diesen skelettähnliche Habitus kann zum einen in sekundären Lösungsprozessen liegen, die sich aufgrund unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung zwischen den Lagen verschieden stark auswirkten.



Tafel IV.1





Tafel IV.2



Möglicherweise handelt sich auch um chemisch bedingte Wachstumsstörungen durch die Anlagerung von Fremdionen an potentielle Wachstumsflächen oder einen Kristallgitterdefekt infolge eines sehr schnellen Wachstums. Eine mechanische Kristallisationsbeeinträchtigung kann ausgeschlossen werden, da keine auflagernde Partikel beobachtet wurden.

Generell gilt für ein nadeliges Wachstum von Kristallen, daß die Fläche senkrecht zur Längsachse bevorzugt ausgebildet wird und / oder das Wachstum anderer potentieller Kristallisationsflächen infolge der Anlagerung von Fremdionen chemisch unterdrückt wird (Poisoning Effect). Die Entstehung der parallel ausgerichteten 'Nadel-Rasen' auf definierten Sediment- oder Dropstone-Flächen begann mit einem isotropen Wachstum aller Kristallisationskeime. Mit fortschreitender Kristallisation wurden parallel zur Oberfläche wachsende Kristalle durch senkrecht kristallisierende Keime am Weiterwachsen gehindert, so daß sich nur Keime mit einer Hauptwachstumsfläche parallel zur vorgegebenen Oberfläche weiter ausbilden konnten. Ein primär isotropes Wachstum ist zudem auch im Zentrum der sehr dichten Bereiche der Lepishären dokumentiert. Hier zeigen die Nadeln eine regellose Anordnung, da sie nicht auf einer konkreten Fläche aufwachsen mußten (Tafel IV.1 F) wie die parallel ausgerichteten Kristallnadeln der nachfolgenden äußeren Zone.

Die Oberflächen der konzentrischen Aggregate lassen den Aufbau der obersten Lage als ein Relief von spitzen Kopfansichten erkennen (Tafel IV.2 H). Auffallend sind zudem runde, zylindrische Löcher mit einem Durchmesser von 2 bis 10  $\mu\text{m}$ , die oft bis zur Unterseite der äußeren Lage reichen (Tafel IV.1 C, Tafel IV.2 E, G, H). Einige Löcher zeigen dabei eine konkrete ebene Fläche am Boden (Tafel IV.2 H), die eine Kristallisationsunterbrechung durch auflagernde Partikel (Diatomeen, Tonpartikel) vermuten läßt. Bei weiterer Betrachtung der Oberfläche fällt eine strukturlose Masse zwischen den Nadeln auf, die durch EDS-Analysen chemisch nicht weiter charakterisiert werden konnte (Tafel V.2 G und H). Ob es sich hierbei um organische Substanz möglicher Bakterienkolonien handelt, die sich in der exponierten Position auf den Aggregaten im freien Porenraum ansiedelten, konnte nicht geklärt werden. Eventuell bewirkten sie die zum Teil recht weiten Abstände aufeinander folgender Lagen (Tafel IV.1 E, F; Tafel IV.2 B) oder sind als Kristallisationskeim im Sinne einer Biomineralisation mit verantwortlich für den Beginn einer erneuten Ausfällungsphase.

An Querschnitten von Aggregaten, die für die Mikrosondenuntersuchungen genutzt wurden, zeigt sich im Back-Scatter-Modus (BEI) eine charakteristische Abfolge von dichten und weniger dichten Lagen, mit einem typischerweise sehr dichten und homogenen Kernbereich. Dabei konnten zwischen verschiedenen Aggregaten charakteristische Zonierungsmuster korreliert werden. Kristallisationsunterbrechungen und die Ausbildung von Hohlräumen/Löchern sind dabei auch innerhalb der Aggregate zu beobachten und stellen somit ein generelles Phänomen dar. Die einzelnen Lagen entsprechen demzufolge unabhängigen Kristallisationsphasen und -unterbrechungen, so daß ein mikroskopisch sichtbarer Zonarbau entsteht.

**Tafel IV.1 und 2:** REM-Bilder von Barytaggregaten aus TV-Greifer 66. Erläuterungen siehe Text.

#### 4.1.2 Sr-zonierter Lagenbau, schwere $\delta^{34}\text{S}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Isotope im Sulfat

Durch geochemische Analyse sollte untersucht werden, ob unterschiedliche Zusammensetzungen der Lagen auf einen zeitlich variierenden Fluidstrom zurückgeführt werden können und mitverantwortlich für den vorliegenden Lagenbau sind. Entlang von Profilen durch einzelne Lepisphären zeigten sich bei EMS-Untersuchungen deutliche Unterschiede im Sr-Gehalt mit einer inversen Korrelation zur Ba-Konzentration aufgrund des diadochen Sr-Einbaus (Abb. 4.1 A; Tabelle mit Analysewerte im Anhang).

Von den ebenfalls analysierten Elementen Na, Ca, Mg und Al zeigt keine Element eine ähnlich deutliche Korrelation zu Ba (z.B. Ca in Abb. 4.1 B). Parallel zueinander verhalten sich Ca und Na, wobei Na generell kleinere Konzentrationen aufweist (< 0,5 Gew.%; Abb. 4.1 C). Al und Mg (im Mittel < 0,3 Gew.%) lassen keinen Trend mit Ba oder Ca erkennen, deuten aber mit punktuellen Gehalten von > 1 Gew.% für Al und bis zu 0,7 Gew.% für Mg auf Tonmineral-Verunreinigungen hin (tritt in den dargestellten Profilen nicht auf). Die ebenfalls analysierten Elemente P, Fe, Mn, Cu und Zn sind nur in sehr geringen Konzentrationen vorhanden (meist < 0,1 Gew.%) und zeigen keine Korrelation zum Lagenbau oder erkennbare Trends entlang der Meßprofile.

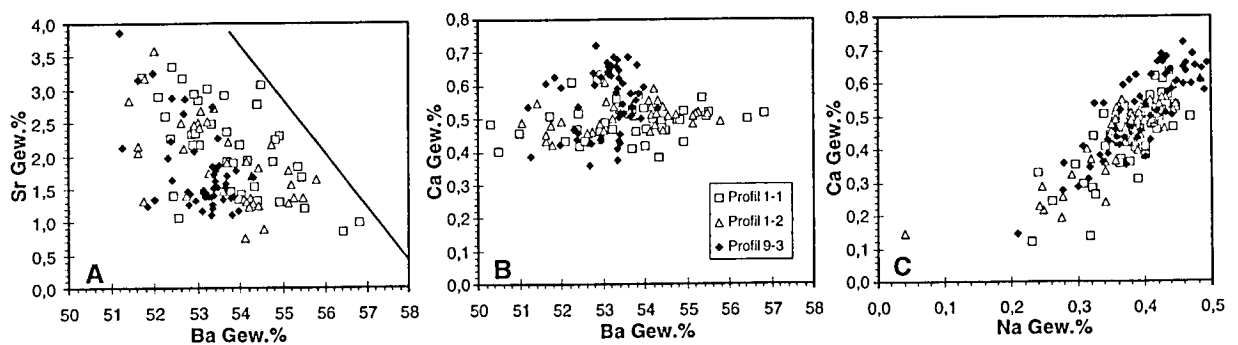


Abb. 4.1: Korrelationen von Ba/Sr, Ba/Ca und Ca/Na entlang der Meßprofile 1-1, 1-2 und 9-3 der Barytaggregate. Die Linie in A entspricht der Korrelation einer stöchiometrischen  $(\text{Sr,Ba})\text{SO}_4$  Phase.

Für *Strontium* schwanken die Konzentrationen zwischen 0,8 und 4,8 Gew.% und fallen damit in den von ZUSSMANN (1996) dargelegten Bereich natürlicher Baryte. Als Beispiel sind die Meßprofile von drei Lepisphären in den Abb. 4.2 und 4.3 dargestellt. Sie zeigen stellvertretend die Konzentrationen und Zonierungen, die in einer Vielzahl weiterer Analysen beobachtet wurden. Im zentralen, dichten Teil der Lepisphären wurden dabei generell recht konstante Sr-Werte analysiert, mit Konzentrationen zwischen 0,8 und 1,5 Gew.%.

Eine Zunahme bis auf 4,8 Gew.% ist ausschließlich auf die weniger dichten Lagen der äußeren Zonen beschränkt und zeigt einen schnellen Anstieg innerhalb von nur wenigen 10er  $\mu\text{m}$ . Mehrere Meßprofile innerhalb einer Lepisphäre lassen sich meist gut miteinander korrelieren (Abb. 4.2). Seltener wurde eine eher chaotisch erscheinende Sr-Verteilung in weniger deutlich zonierten Lepisphären beobachtet. Beim Vergleich hoher Sr-Gehalte mit dem Lagenbau scheint generell eine Zunahme der Sr-Konzentration in weniger dichten Lagen mit Anlösungs- / Skelettstrukturen vorzuliegen (Abb. 4.3).

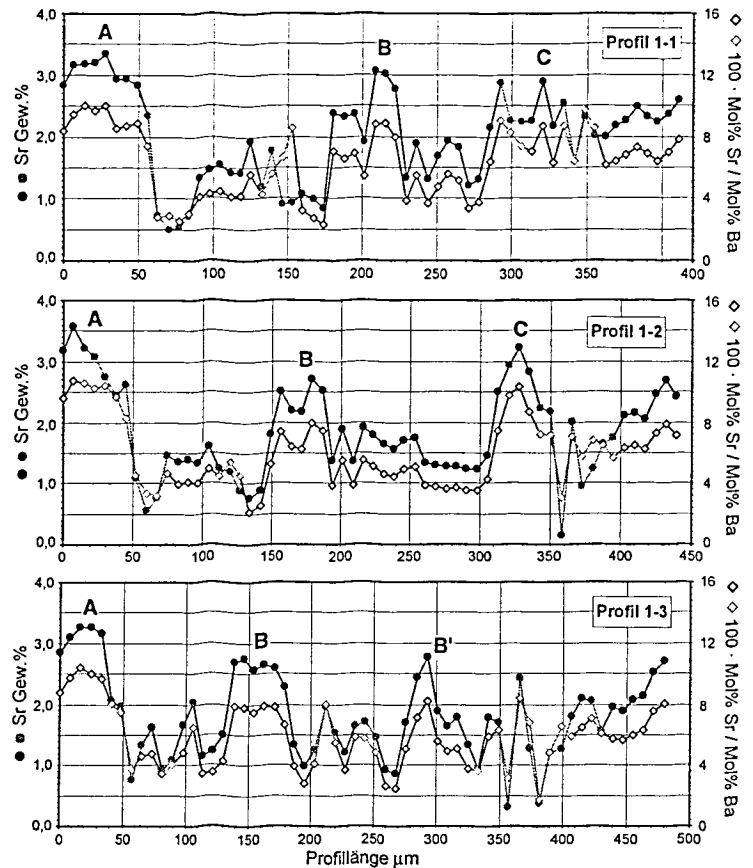
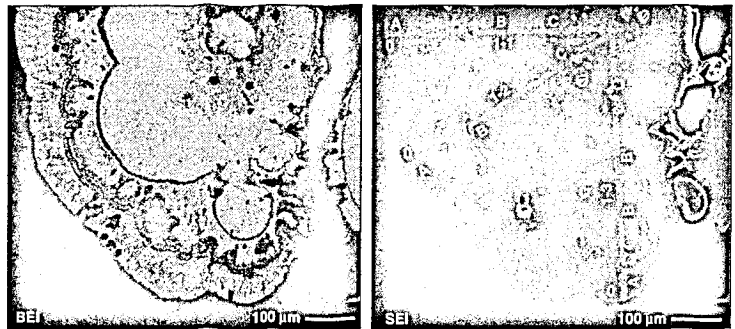


Abb. 4.2: Sr-Variationen entlang von EMS-Meßprofilen durch ein konzentrisch aufgebautes Barytaggregat. Deutlich wird ein Wechsel von Sr-reicheren und Sr-ärmeren Lagen, wobei die Bereiche vor einem Wachstumshiatu typischerweise Sr-reicher sind (A, B, B').



Untersuchungen der *S- und O-Isotopen* am Sulfat von Barytaggregaten ergaben  $\delta^{34}\text{S}$ -Werte zwischen 34,0 und 41,3 ‰ CDT und sehr gleichbleibende  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 15,5 bis 17,7 ‰ SMOW, wobei keine Korrelation zwischen den  $\delta^{34}\text{S}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten zu erkennen ist. Vier Barytproben konnten einer definierten Tiefe entnommen werden, ihre Menge reichte aber nur für die Analyse der  $\delta^{34}\text{S}$ -Isotope, die zwischen 2 - 4 cm mit 34 ‰ CDT leichter sind als die Proben zwischen 4 und 14 cm mit 41 ‰ CDT (Tab. IV.1). Zusätzlich zu Baryt wurden in der Fraktion  $>63\ \mu\text{m}$  stengelig aufgebaute Komponenten aus Pyritfromboiden selektiert und ergaben mit einem  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von -10,5 ‰ CDT einen vergleichsweise sehr leichten Isotopenwert. Im Vergleich zum heutigen Meerwassersulfat mit Isotopenwerten von ca. 9,7 ‰ SMOW für  $\delta^{18}\text{O}$  (LLOYD, 1967; HOEFS, 1987) und 20 ‰ CDT für  $\delta^{34}\text{S}$  (GOLDHABER & KAPLAN, 1980; BERTINE & KEENE, 1975) sind die analysierten Baryte sowohl im Schwefel als auch im Sauerstoff signifikant schwerer.

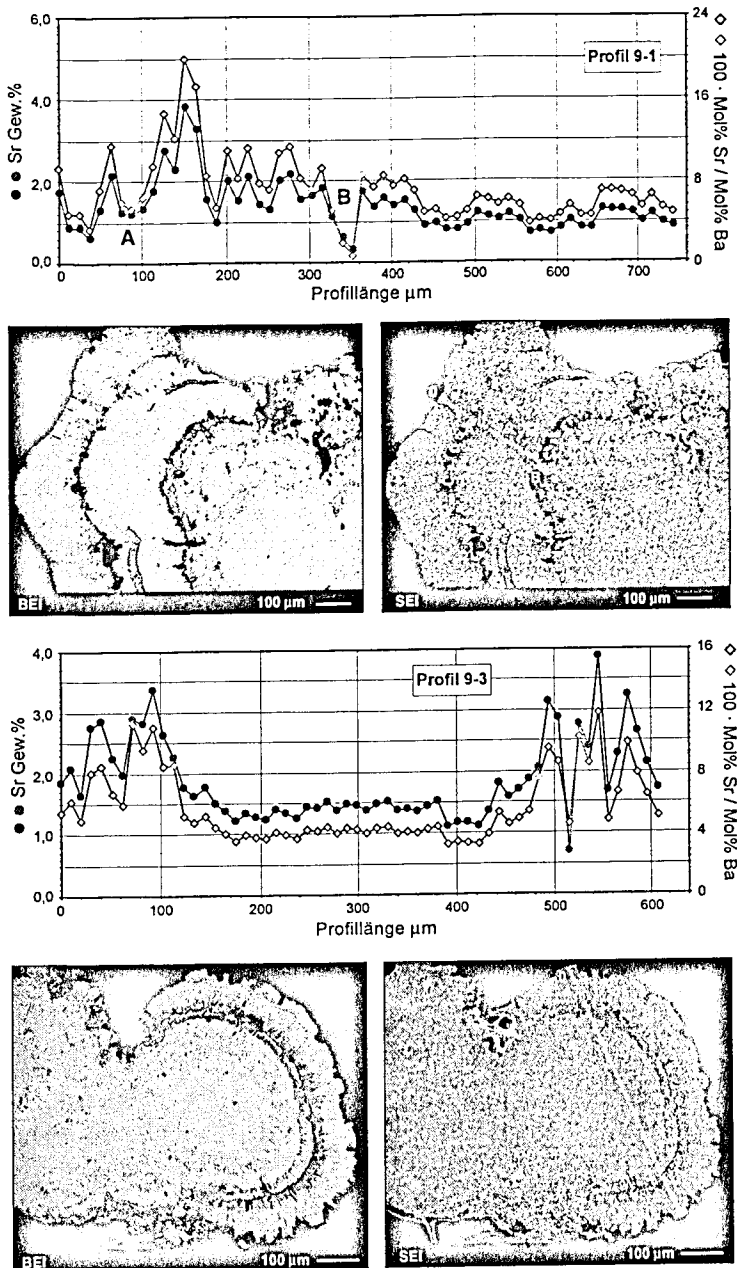


Abb. 4.3: Vergleichbar zu Abb. 4.2 zeigt sich auch hier entlang der EMS-Analysenprofile eine Sr-Anreicherung in den äußeren Lagen. Zusätzlich belegen die sehr konstanten Werte im homogenen zentralen Bereich eine gleichmäßige Kristallisation unter konstanten geochemischen Bedingungen.

Da anders als bei den Karbonaten Fraktionierungsprozesse bei der Kristallisation von Baryt weitgehend vernachlässigt werden können (LLOYD, 1968; CHURCH, 1970), entsprechen die Isotopenwerte des Baryts dem des Porenwassers zur Zeit der Kristallisation.

An 12 Proben wurde das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis mit Werten zwischen 0,708817 und 0,708851 bestimmt. Damit sind die Analysen sehr einheitlich, zeigen aber zum heutigen Seewasserwert von 0,709175 (PAYTAN et al., 1993) eine mittlere Abweichung von -341 ppm  $\Delta^{87}\text{Sr}$  (Tab. IV.1).



Probe	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ SMOW	$\delta^{34}\text{S} \text{‰}$ CDT	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2 \text{ sigma}$ ppm	$\Delta \text{ }^{87}\text{Sr}$ ppm
<b>Baryt</b>					
1	16,7	36,3	0,708824	8	-351
2	17,6	36,9	0,708848	9	-327
3	17,0	38,2	0,708829	8	-346
4	15,5	39,5	0,708842	10	-333
5	15,8	39,5	0,708851	8	-324
6	15,5	38,6	0,708842	9	-333
7	16,4	40,2	0,708836	8	-339
8	16,9	36,1	0,708817	8	-358
9	16,0	41,3	0,708845	8	-330
10	17,7	39,7	0,708820	8	-355
11	15,7	40,8	0,708820	8	-355
12	17,0	41,1	0,708833	8	-342
2 - 4 cm	n.b.	34,0	n.b.		
4 - 6 cm	n.b.	41,5	n.b.		
10 - 12 cm	n.b.	41,2	n.b.		
12 - 14 cm	n.b.	41,1	n.b.		
Mittelwert	16,5	39,1	0,708834	8,3	-341
<b>Pyrit</b>		-10,5	n.b.		

**Tab. IV.1:** S-, O- und Sr-Isotope der authigenen Baryte von TVG 66 sowie der  $\delta^{34}\text{S}$  von fromboidalem Pyrit.  $\Delta^{87}\text{Sr}$  entspricht der Differenz zum Seewasserwert von 0,709175 (PAYTAN et al., 1993; n.b.: Nicht bestimmt).

4.2    **Feinverteilter Mg-Calcit aus dem Abbau organischer Substanz**

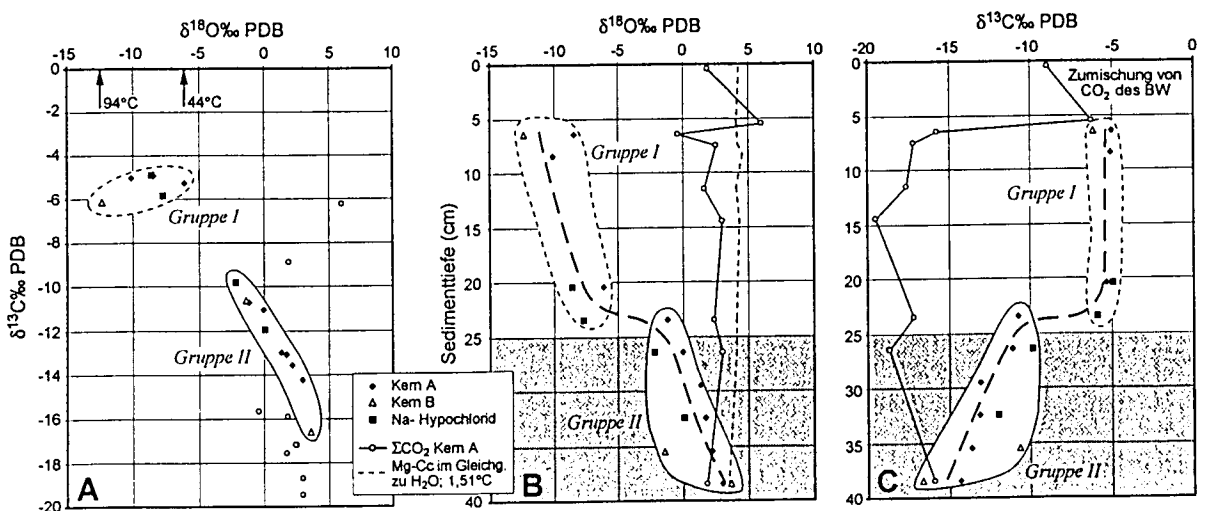
Mineralogisch lassen die Sedimente der ca. 40 cm langen Subkerne von TVG 66 einen stark terrigenen Einfluß mit Quarz, Plagioklas, Amphibol sowie den Tonmineralen Chlorit und Illit erkennen. Sie zeigen in ihrer mineralogischen Zusammensetzung sowohl mit der Tiefe als auch im Vergleich zur Referenz-Station MUC 72 keine signifikanten Variationen. Nach PIPER et al. (1973) macht der pelagische Sedimentanteil im Ablagerungsraum des Aleutengrabens nur etwa 3% aus, was mit dem mineralogischen Befund gut in Einklang steht. Zusätzlich wurde in TVG 66 im Gegensatz zu MUC 72 Hoch-Mg-Calcit mit 10 Mol%  $\text{MgCO}_3$  nachgewiesen, der als feinverteilte Phase überwiegend in der Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$  im Sediment vorliegt. Karbonatgehalt-Bestimmungen zeigen eine deutliche Zunahme unterhalb von 20 cm, mit einem maximalen  $\text{CaCO}_3$ -äquivalenten Karbonatgehalt von bis zu 18 Gew.% (Tab. IV.2).

Kern	Teufe	$\text{CaCO}_3$ äqui. Gew. %	$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ PDB	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ PDB
A	6 - 7	1,03	-8,43	-4,94
B	6 - 7	2,96	-12,29	-6,13
A	8 - 9	0,61	-10,03	-5,04
A	19 - 22	2,23	-6,09	-5,26
A*	19 - 22	2,23	-8,55	-4,88
A	22 - 25	5,27	-1,15	-10,72
A*	22 - 25	5,27	-7,71	-5,84
A	25 - 28	8,97	-0,02	-11,05
A*	25 - 28	8,97	-2,18	-9,83
A	28 - 31	6,51	1,36	-13,02
A	31 - 34	9,65	1,71	-13,09
A*	31 - 34	9,65	0,06	-11,96
A	34 - 37	6,81	2,2	-13,61
B	34 - 37	7,17	-1,39	-10,62
A	37 - 40	6,01	2,98	-14,26
B	37 - 40	18,3	3,64	-16,63

**Tab. IV.2:** O- und C-Isotope der analysierten karbonatischen Sedimentproben von TVG 66 (Na-Hypo.: Organische Substanz wurde vor der massenspektrometrischen Analyse gelöst).

Für die Bestimmung der *C- und O-Isotope* am Karbonat wurden Sediment-Gesamtproben analysiert. Sie zeigen mit -16,63 ‰ bis -4,88 ‰ PDB im  $\delta^{13}\text{C}$  für Cold Vents eher untypisch schwere Werte, die auf eine Zersetzung von organischer Substanz hindeuten und keinen Methaneinfluß erkennen lassen (Tab. IV.2; Kap. 2.2.1). Auffallend sind die Analysen der O-Isotope, die zwischen 3,64 ‰ und -12,29 ‰ PDB eine sehr große Varianz und extrem leichte Werte aufweisen. Um eine Kontamination durch Organik bei der Aufbereitung auszuschließen, wurden vier Proben zusätzlich mit Na-Hypochlorid zum Lösen der Organik behandelt (Na-Hypo. in Tab.IV.2). Die Analysen dieser Proben erbrachten geringfügig leichtere Werte als bei den unbehandelten Proben, so daß für O-Isotopen ein Analysefehler ausgeschlossen werden kann.

Im  $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ -Diagramm können zwei diskrete Gruppen (Abb. 4.4 A) gegeneinander abgegrenzt werden, von denen Gruppe I relativ gleichbleibende  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -4,88‰ und -6,13‰ PDB aber eine große Differenz im  $\delta^{18}\text{O}$  aufweist (-6,09 bis -12,29 ‰ PDB). Gruppe II streut dagegen sowohl im  $\delta^{13}\text{C}$  als auch im  $\delta^{18}\text{O}$ , zeigt hierbei aber ein sehr gute lineare Korrelation (Abb. 4.4 A) in deren Verlängerung die Analysen von Gruppe I liegen. Mit der Tiefe ist ein deutlicher Trend von leichten zu schweren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten erkennbar, mit einem entgegengesetzten Trend beim  $\delta^{13}\text{C}$  (Abb. 4.4 B, C). Im  $\delta^{13}\text{C}$  liegen die Werte zwischen 5 und 25 cm der Gruppe I innerhalb von 1 ‰ dicht beieinander um dann mit einem Versatz von -4 ‰ in den kontinuierlich leichter werdenden Bereich der Gruppe II überzugehen (Abb. 4.4 C). Invers ist der Trend der  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotope von Gruppe I, sie zeigen in sich eine größere Streuung mit nach unten schwerer werdenden Werten (Abb. 4.4 B). Es ist zu vermuten, daß Analysen aus einem Tiefenintervall von 10 bis 20 cm ebenfalls in das Feld der Gruppe I plotten würden, nur liegen aufgrund einer zu geringen  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei der Isotopen-Aufbereitung für dieses Tiefenintervall keine Daten vor.



**Abb. 4.4:** A:  $^{13}\text{C}/^{18}\text{O}$ -Diagramm der analysierten karbonathaltigen Sedimente und der  $\Sigma\text{CO}_2$ . B und C: Tiefenprofil der  $^{18}\text{O}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Isotope mit dem theoretischen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert einer im Gleichgewicht zum Porenwasser kristallisierenden Mg-Calcitphase (10 Mol%  $\text{MgCO}_3$ , 1,51°C; gestrichelte Linie in B). Die Temperaturangaben von 42° und 92°C in A entsprechen den nach [3.10] berechneten Temperaturen für ein Mg-Calcit (10 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) mit den die Gruppe I repräsentierenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (BW: Bodenwasser).

Eine  $^{14}\text{C}$ -Datierung der Karbonatphase von Kern A aus 31 - 34 cm Sedimenttiefe ergab ein Alter von  $26.000 \pm 130$  Jahren, das nicht als Kristallisationsalter der Karbonatphase gewertet werden kann, sondern dem Alter der umgesetzten organischen Substanz entspricht. PIPER et al. (1973) geben für die letzten 0,6 Ma eine durchschnittliche Sedimentationsrate von 170 cm/ka im östlichen Aleutengraben an, woraus eine theoretische Aufstiegstiefe der Fluide aus ca. 44 m resultieren würde, wenn diese den Kohlenstoff für die Karbonatgenese lieferten.

Im Vergleich zum  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal der Karbonate zeigt sich im *Porenwasser* eine Abnahme des Signals mit der Tiefe von 0,02 ‰ am Top zu -0,78 ‰ SMOW  $\delta^{18}\text{O}$  bei 40 cm (SUESS, 1994; Abb. 4.4 B). Dieser Trend ist typisch für Sedimente, da durch den bevorzugten Einbau des schwereren  $^{18}\text{O}$ -Isotops in authigene Mineralphasen das Porenwasser leichter wird. Allerdings ist eine Abnahme auf -0,78 ‰ SMOW in den oberen 40 cm relativ hoch. Im Gegensatz dazu zeigt das Porenwasser von ODP Bohrung 892 (CASCADIA-Arbeitsgebiet) trotz einer signifikanten Karbonatbildung am Meeresboden diesen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert erst in 150 m Sedimenttiefe (KASTNER et al., 1995 b). Für einen im Gleichgewicht zum Porenwasser kristallisierenden Hoch-Mg-Calcit (10 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) ist der zu erwartende Isotopenwert im  $\delta^{18}\text{O}$  in Abb. 4.4 B gestrichelt dargestellt (berechnet für 1,51°C Bodentemperatur; SUESS, 1994). Hieraus wird deutlich, daß die präzipitierte Karbonatphase nur im untersten Tiefenintervall mit dem Porenwasser im isotopischen Gleichgewicht steht.

Untersuchungen des  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes an der *Summe der gelösten Kohlenstoffspezies* ( $\Sigma\text{CO}_2$ ) zeigen im  $\delta^{18}\text{O}$  relativ gleichbleibende Werte zwischen 1,7 ‰ und 3,0 ‰ PDB mit zwei abweichenden Werten zwischen 5 und 7 cm. Berechnungen nach USDOWSKI & HOEFS (1993) zum isotopischen Gleichgewicht im  $\delta^{18}\text{O}$  zwischen den gelösten Kohlenstoffspezies  $\Sigma\text{CO}_2$  und dem Porenwasser ergeben eine gute Übereinstimmung zu den Meßwerten und verweisen damit auf ein isotopisches Gleichgewicht zwischen beiden Phasen. Im Gegensatz hierzu zeigt sich ein Ungleichgewicht zwischen den Isotopenwerten der  $\Sigma\text{CO}_2$  und der gefällten Karbonatphase (Abb. 4.4 C), nur im untersten Tiefenintervall kann parallel zur Sauerstoffisotopie von einem isotopischen Gleichgewicht zwischen den gelösten Kohlenstoffspezies und der vorliegenden Karbonatphase ausgegangen werden. Hierbei ist der isotopische Unterschied von ca. 1 - 2 ‰ auf die schwerere Fraktionierung des Calcits relativ zum gelösten Kohlenstoff zurückzuführen (z.B. ROMANEK et al., 1992; Kap. 3.1.4).

### 4.3 **EDGE, ein durch Sulfatreduktion dominiertes Fluidmilieu**

#### 4.3.1 **Barytbildung eines pulsierenden Fluid-Ventings**

Für die Interpretation der Baryt- und Karbonatgenese liefern geochemische *Porenwasser-* und *Sedimentanalysen* der Subkerne zusätzliche Hinweise auf die Herkunft und diagenetische Beeinflussung der Mineraledukte (Abb. 4.5). Im Vergleich zum nicht Vent-beeinflußten Referenzkern der Station MUC 72 zeigt sich eine Anreicherung von Ba im Porenwasser unterhalb von 25 cm, die mit einer Zunahme an  $\text{SH}_2\text{S}$  und einer Abnahme der Sulfatkonzentration zusammenfällt. Dies deutet auf eine Reduktion von Sulfat unterhalb von 25 cm hin, was für Sedimente in 5000 m Wassertiefe mit einer sehr geringen Sedimentation von organischer Substanz ungewöhnlich flach ist. Wahrscheinlich sind es daher Ausschei-

dungsprodukte der Ventgemeinschaft, deren verstärkter Umsatz durch Sulfatreduktion zur Abnahme der  $\text{SO}_4^{2-}$ - und zum deutlichen Anstieg der  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration führte. Bestätigt wird dies durch das gleichzeitige Ansteigen von  $\Sigma\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_4$  (Abb. 4.5), mit einer zueinander positiv verlaufenden linearen Korrelation und einem für marine organische Substanz plausiblen C : N-Verhältnis von 6,7 : 1 (Abb. 4.6 A). Etwas im Widerspruch dazu steht die zu geringe Zunahme an  $\Sigma\text{CO}_2$  relativ zur Abnahme der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentration von nur 1,3 : 1 (Abb. 4.6 B), die bei der Oxidation organischer Substanz eigentlich ein Verhältnis von 2 : 1 aufweisen sollte (KULM et al., 1986; SUESS & WHITCAR, 1989; [3.3]).

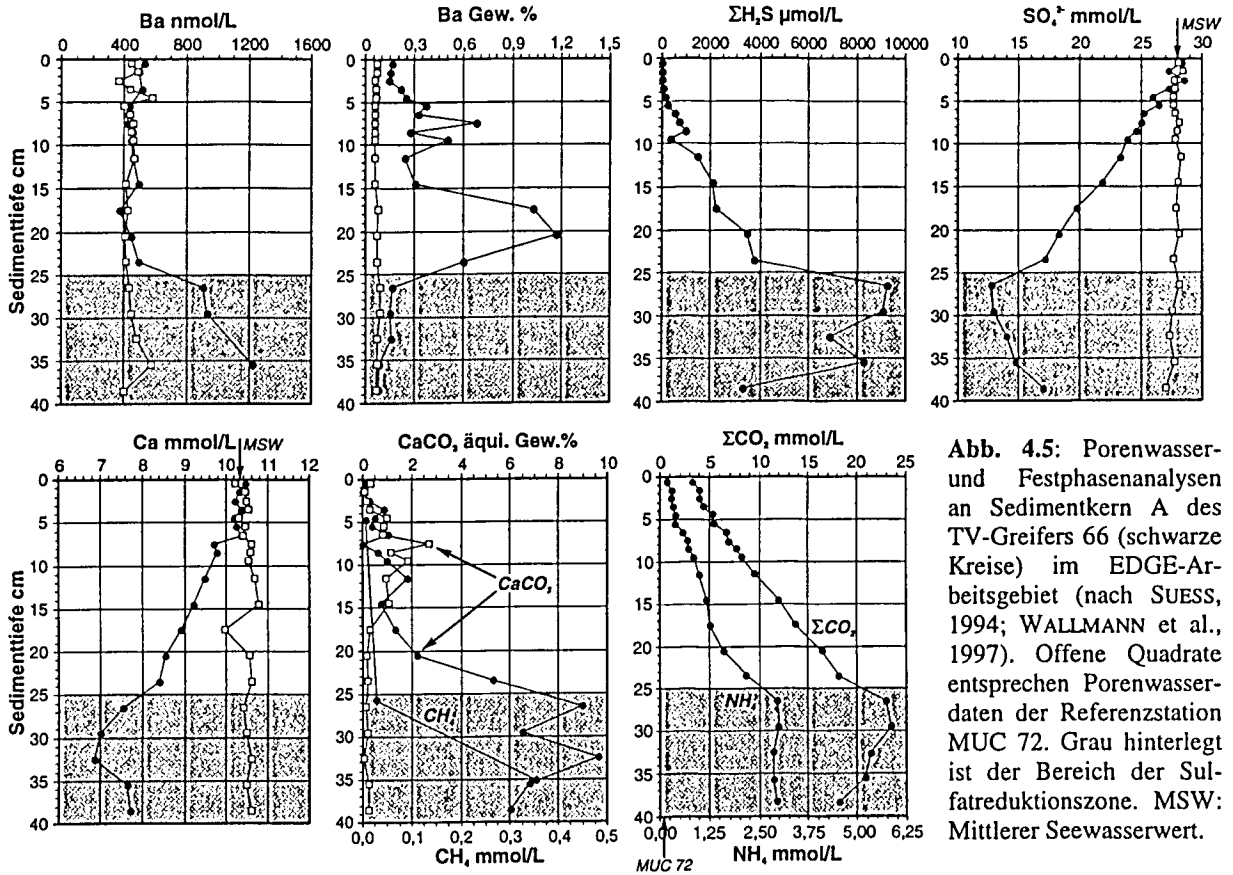
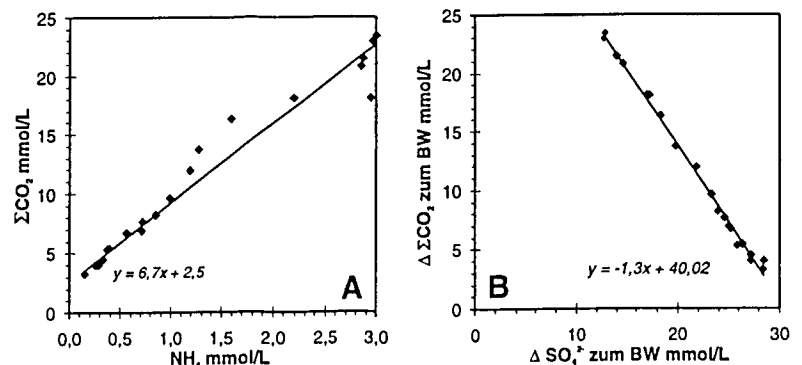


Abb. 4.5: Porenwasser- und Festphasenanalysen an Sedimentkern A des TV-Greifens 66 (schwarze Kreise) im EDGE-Arbeitsgebiet (nach SUESS, 1994; WALLMANN et al., 1997). Offene Quadrate entsprechen Porenwasserdaten der Referenzstation MUC 72. Grau hinterlegt ist der Bereich der Sulfatreduktionszone. MSW: Mittlerer Seewasserwert.

Abb. 4.6: Korrelation zwischen der Konzentration von A:  $\Sigma\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_4$  sowie B: den Differenzen  $\Delta$  der  $\Sigma\text{CO}_2$ - und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Konzentrationen relativ zum Bodenwasser (BW).



Da aufgrund der linearen Konzentrationsänderungen oberhalb von 25 cm diffusive Prozesse zwischen der Sulfatreduktionszone und dem Bodenwasser angenommen werden können, wären unterschiedliche

Diffusionskoeffizienten von  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{HCO}_3^-$  hierfür eine Erklärung. Möglicherweise sind es lateral strömende Fluide, aus denen die Muscheln durch ihren weit ins Sediment ragenden Fuß  $\text{H}_2\text{S}$  aufnehmen.

Während SO110 wurde in nächster Nähe zu Station TVG 66 bei einer weiteren TV-Greifer-Beprobung eine dm-mächtige Kieslage aus Dropstones erkannt, die sehr gut sortiert einen horizontalen Fluidstrom begünstigen würde. WALLMANN et al. (1997) beschreiben dagegen anhand der Sulfat-, Calcium- und Silizium-Porenwassergradienten, daß die Bioirrigationsleistung der Vent-Muscheln einen wesentlichen Einfluß auf den Fluid-Strom ausübt, so daß der advective Fluidaufstieg entlang der vertikal angeordneten Fluidkanäle gegenüber 'normalen' Diffusionsprozessen weit überwiegt.

Für die Barytgenese entlang von Fluidwegsamkeiten kann zusammen mit ihrem morphologischen Erscheinungsbild von einer rezenten, authigenen Bildung ausgegangen werden. Die hohen Ba-Konzentrationen im Sediment (bis 1,2 Gew.%; 15 bis 25 cm) oberhalb der Sulfatreduktionszone verweisen auf eine authigene Mineralisation durch die Mischung von aufsteigenden, an Ba- und an residualem (schwerem)  $\text{SO}_4^{2-}$ -angereicherten Vent-Fluiden mit dem Porenwasser und dessen höheren Sulfatkonzentrationen ( $> 15 \text{ mmol/L}$ ; Abb. 4.5). Oberhalb von 25 cm entsprechen die konstant bleibenden gelösten Ba-Konzentrationen (ca.  $500 \text{ nmol/L}$ ) der Sättigungskonzentration von Barium in 'normalem' sulfathaltigem Porenwasser in 5000 m Wassertiefe (CHURCH & WOLGEMUTH, 1972).

Generell zeigen sich vergleichbare Porenwasserprofile auch bei diagenetischen Barytbildungen (Baryt-Fronten; TORRES et al., 1996 a), die nicht durch Fluid-Venting beeinflusst sind. Durch die sehr fokussierte Besiedlung mit einer charakteristischen Vent-Fauna, die Kristallisation in vertikalen Fluidgängen und nach den Modellierungsergebnissen von WALLMANN et al. (1997) ist als gesichert anzunehmen, daß die Barytgenese das Ergebnis von aufsteigender und ausströmender Fluide an einem Cold Vent ist.

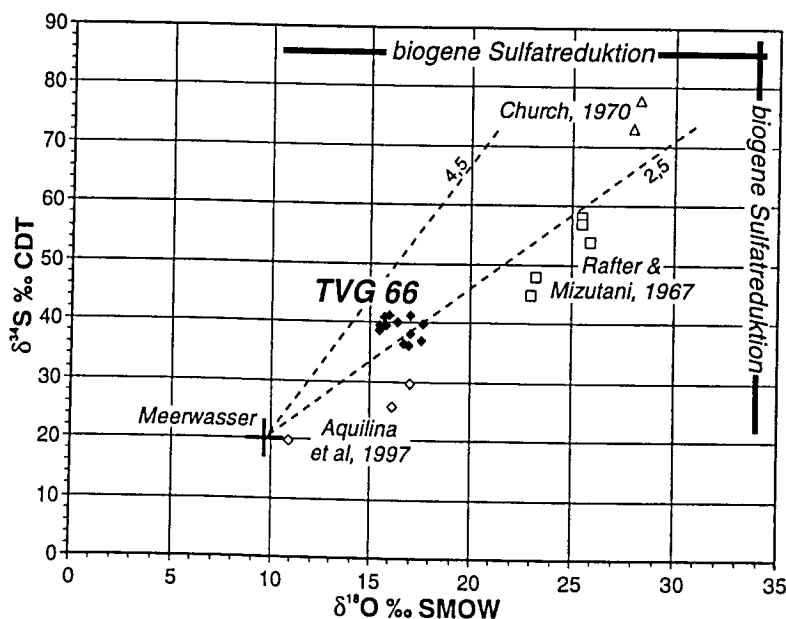


Abb. 4.7: Im  $\delta^{18}\text{O}/\delta^{34}\text{S}$  Diagramm plotten die Isotopenanalysen am Barytsulfat von TVG 66 (schwarze Rauten) eindeutig in einen Bereich, der auf residuales Sulfat nach einer biogenen Sulfatreduktion gekennzeichnet ist (MIZUTANI & RAFTER, 1973; MCCREADY & KROUSE, 1980). Die gestrichelten Linien begrenzen einen Bereich, der nach FRITZ et al. (1989) typisch für residuales, biogen reduziertes Sulfat ist. Thermogen beeinflusste Präzipitate weisen dagegen kaum Veränderungen im  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert und je nach Äquilibrationstemperatur LLOYD, 1968) unterschiedliche (leichtere!)  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf (BERTINE & KEENE, 1975).

Der Vorgang der *Sulfatreduktion* spiegelt sich auch in den S- und O-Isotopen der Baryte wider, die mit deutlich schwereren Isotopenwerten (Tab. IV.1) als im Meerwasser auf residuales Sulfat nach einer biogenen Reduktion hindeuten. In einem geschlossenen System wäre der  $\delta^{34}\text{S}$ -Wert von 39 ‰ CDT durch eine Rayleigh-Fraktionierung (Kap. 2.2.1) nach einem Umsatz von 50 % des Sulfates erreicht (ausgehend von Meerwasser:  $\delta^{34}\text{S}$  20 ‰ CDT,  $\alpha = 1,03$ ; MIZUTANI & RAFTER, 1973; GOLDBERGER & KAPLAN, 1980; FRY et al., 1988; Kap. 2.3.1). Dieser Wert kann nicht mit dem wirklichen Grad der Sulfatreduktion gleichgesetzt werden, da durch den advektiven Fluidtransport und / oder die Bioirrigationsleistung der Ventorganismen (WALLMANN et al., 1997) kein geschlossenes System vorliegt. Dennoch verweisen die Sulfat-Isotope zusammen mit den Porenwasserdaten eindeutig auf eine Baryt-Präzipitation von biogen beeinflusstem Sulfat (Abb. 4.7). Ergänzend belegt die Analyse des Pyrits eine Fällung von leichtem Hydrogensulfid (-10,5 ‰ CDT) aus der Sulfatreduktion mit detritogenen Eisenmineralen oder Oxy-Hydroxiden (HOEFS, 1987; RAISWELL, 1982).

Da es bei der Kristallisation von Sr-haltigem Baryt zu keiner Fraktionierung der *Sr-Isotope* kommt (GOLDBERG et al., 1969), entsprechen die analysierten Werte dem Sr-Isotopenverhältnis der Lösung zum Zeitpunkt der Präzipitation. Für die analysierten Daten zeigt sich mit einem mittleren Wert von 0,708834 ( $\Delta^{87}\text{Sr}$  -341 ppm), daß unbeeinflusstes heutiges Meerwasser nicht als Quelle des Baryt-Strontiums vorgelegen haben kann. Hypothetisch entsprechen die Werte einem 14 - 16 Ma alten Meerwasser (PAYTAN et al., 1993; Abb. 3.6). Aufgrund der morphologischen Ausbildung, dem Wachstum in einem offenen Porenraum und der oberflächennahen Bildung liegt jedoch eine rezente Präzipitation vor, deren Sr-Isotopenverhältnis einer Mischung aus heutigem Meer- / Bodenwasser und advektiven Fluiden entspricht. Tendenziell deutet das  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis auf Lösungsreaktionen mit der ozeanischen Kruste, Vulkanoklastika oder entsprechend alten karbonatischen Sedimenthorizonten hin. Zum Beispiel könnte die Lösung miozäner Karbonathorizonte (DSDP-Bohrung 178; V. HUENE & KULM, 1973; Kap. 2.1.1) eine mögliche Quelle für ein verändertes  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis sein.

Inwieweit eine eventuell tiefreichende Fluidzirkulation direkt mit der ozeanischen Kruste in ca. 2500 m Tiefe am ersten Akkretionsrücken in EDGE wechselwirkte (Abb. 2.3) kann nicht geklärt werden. Fest steht, daß eine signifikante, wenn auch geringe Sr-Isotopenvariation im Vergleich zum rezenten Meerwasser vorliegt, die durch Lösungsprozesse tiefer generierter Fluide oder durch oberflächennahe diagenetische Mineralbildungen von z.B. Tonmineralen aus mafischen Gläsen zu erklären sind (SAMPLE & KOPF, 1995). Einen entgegengesetzten Trend zeigen Sr-Analysen von Cold-Vent-Baryten vor Peru, die mit einem  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von 0,709161 bis 0,709323 ( $\Delta^{87}\text{Sr}$ : -14 bis 148 ppm) nach DIA et al. (1993) auf eine Interaktion des Porenwassers mit dem paläozoischen metamorphen Basement der Anden hinweisen. ELDERFIELD et al. (1990) beschreiben ebenfalls vor Peru (ODP 112) anhand von Porenwasseranalysen zwei unterschiedliche Fluid-Regime, die eine Veränderung der Sr-Isotopenverhältnis sowohl durch kontinentalen Detritus als auch durch Wechselwirkungen mit dem ozeanischen Basement erkennen lassen.

Den wohl wichtigsten Hinweis auf das Fluid Venting und dessen zeitliche Variation gibt die Sr-Zonierung der Baryt-Lepidosphären und -Aggregate. Die diskrete Sr-Anreicherung während der Kristallisation bestimmter Lagen belegt ein sich geochemisch veränderndes Porenwasser und damit unterschiedliche Ausfällungsbedingungen während der Baryt-Genese. Ein möglicher Grund für die geochemische Variation der Baryte ist eine geringere Sulfatübersättigung während der Bildung Sr-reicher Zonen, da Sr infolge schnellerer Keimbildung von Coelestin (Kap. 3.2) bevorzugt an den Kristalloberfläche angelagert werden kann. Dies kann durch die 'Vergiftung' potentieller Kristallisationsflächen gleichzeitig zu den irregulären Kristallmorphologien der Sr-reichen Lagen beigetragen haben. Andererseits beschreibt GUNDLACH et al. (1972) eine inkongruente Lösung von Sr-reichem Baryt, was bei primär noch Sr-reicheren Lagen und deren Lösung zu den beobachteten Kristallmorphologien geführt haben könnte. Weiter könnten zunehmende Sr-Konzentrationen bei einer gleichbleibenden Sulfatübersättigung zur Fällung Sr-reicherer Barytlagen geführt haben. PUTNIS et al. (1992) beschreiben eine (kristallographische) Zonierung von  $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4$ , bei der beginnend mit einer Sr-reichen Phase (schnelleren Übersättigung für Coelestin), die residuale Lösung an Sr abgereichert wird und schließlich Ba-reiche Zonen kristallisieren.

Generell folgt, daß unterschiedliche Porenwasserzusammensetzungen zu unterschiedlichen Zeiten der Barytbildung die geochemische Zusammensetzung und den Habitus der Kristallite einzelner Lagen steuerten. Die ausgeprägten Wachstumshiaten zwischen einigen benachbarten Lagen verweisen zusätzlich auf Kristallisationsunterbrechungen, so daß nicht nur die chemische Zusammensetzung des Fluid-beeinflussten Porenwassers zeitlich variierte, sondern eventuell das gesamte Venting zeitweise zum Erliegen kam. Somit scheint ein geochemisch und / oder in der Ausstromrate nicht konstantes sondern pulsierendes Fluid-Venting für die Barytgenese verantwortlich gewesen zu sein.

#### 4.3.2 Karbonatbildung durch den Abbau organischer Substanz und bakterielle Fraktionierungsprozesse

Aufgrund der Zunahme im Karbonatgehalt von 2 auf 10 Gew.% (bis 18 Gew. % in Subkernen D; SUESS, 1994) deutet sich für die feinverteilte Hoch-Mg-Calcitphase an Station TVG 66 unterhalb von 20 cm Sedimenttiefe eine authigene Kristallisation an. Parallel dazu verweist das Minimum in der Ca-Konzentration bei 30 cm Sedimenttiefe auf eine verstärkte Karbonatbildung in dieser Tiefe und damit innerhalb der Sulfatreduktionszone. Die Präzipitation von Karbonatmineralen in 5000 m Wassertiefe mit einer für Karbonate im allgemeinen zu hohen relativen  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ -Konzentration muß durch eine Veränderung des pH-Wertes durch die Produktion von  $\text{HCO}_3^-$  begünstigt sein. Wie in Kap. 3.1.1 gezeigt, bewirkt der Umsatz von organischer Substanz über die Reduktion von Sulfat eine Zunahme der Alkalinität und fördert so die Karbonatbildung ([3.3]; z.B. PAULL et al., 1992). Dies steht in guter Übereinstimmung zu den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der  $\Sigma\text{CO}_2$  im Porenwasser (Abb. 4.5 C), die mit -20 bis -15 ‰ PDB das Isotopensignal mariner organischer Substanz widerspiegeln.

Ein weiterer die Karbonatbildung fördernder Mechanismus ist die Oxidation von Methan [3.2], zumal in TVG 66 in 35 cm Tiefe erhöhte Methangehalte analysiert wurden (SUESS, 1994; WALLMANN et al., 1997; Abb. 4.5). Dies kann allerdings isotopisch nicht nachvollzogen werden, da sich Karbonate mit Methan als Kohlenstoffquelle in der Regel durch sehr negative  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auszeichnen (-35 bis -60 ‰ PDB; KULM & SUESS, 1990 u.a.; Kap. 3.1.2). Theoretisch könnte ein schon weitgehend umgesetzter  $\text{CH}_4$ -Pool am schweren  $^{13}\text{C}$ -Isotop angereichert sein, wodurch hieraus gebildetes  $\text{CO}_2$  isotopisch nicht mehr von organischer Substanz zu unterscheiden wäre (Kap. 3.1.3; Abb. 3.4). Dies scheint jedoch eher unwahrscheinlich, auch wenn in größerer Sedimenttiefe methanogene Prozesse zu vermuten sind (WALLMANN et al., 1997).

Wie oben bereits angeführt, befindet sich die Karbonatphase vor allem oberhalb der Sulfatreduktionszone nicht im isotopischen Gleichgewicht zum analysierten Porenwasser (Abb. 4.4 B, schwarz gestrichelte Kurve). Für die Diskrepanz der Sauerstoffisotope könnte eine Kristallisation bei höheren Temperaturen verantwortlich sein. Nach FRIEDMANN & O'NEIL (1977; [3.10]) müßten jedoch 44° bis 92°C angenommen werden, um im Karbonat  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von -5 bis -12 ‰ PDB  $\delta^{18}\text{O}$  zu erhalten (mit einem angenommenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers von 0 ‰ SMOW und 10 Mol%  $\text{MgCO}_3$  im Calcitgitter). So hohe Temperaturen sind äußerst unwahrscheinlich. Ein eventuell anzunehmender Analysefehler als Folge der sehr niedrigen Karbonatgehalte von Proben der Gruppe I kann weitgehend ausgeschlossen werden, da auch Isotopenwerte der Gruppe II (Abb. 4.4) nicht mit den gemessenen und als realistisch anzunehmenden  $\Sigma\text{CO}_2$ -Porenwasserwerten zu vereinbaren sind, obwohl Karbonatgehalte von über 4 Gew.% im Sediment vorliegen. Es müssen demnach andere Prozesse vor der Karbonatkristallisation zu einer Fraktionierung der C- und O-Isotopen im gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  geführt haben. Ähnlich negative Sauerstoffisotopenwerte (-5 bis -15 ‰ PDB) sind u.a. von KULM & SUESS (1990), HEMPEL (1995), SAMPLE & KOPF (1995) sowie von KOPF et al. (1995) vor Oregon beschrieben, werden hier aber mit wärmeren Fluiden, dem Einfluß von Süßwasser oder detritogenen Dolomiten sowie der Bildung von Gashydrat in Verbindung gebracht.

Abweichend von diesen Möglichkeiten, die für eine Wassertiefe von fast 5000 m weniger unwahrscheinlich sind, könnten *Biominalisationsprozesse*, wie sie als typisch bei der 'Automicrit-Bildung' (REITNER, 1993; REITNER et al., 1995) an 'Biofilmen' z.B. von Stromatolithen beschrieben sind, eine entscheidende Rolle bei der Isotopenfraktionierung spielen. Im Flachwasser ist die Karbonatgenese überwiegend nicht enzymatisch beeinflusst und resultiert in einer Kristallisation im Gleichgewicht zum Meerwasser. In kaltem Wasser und/oder unterhalb der CCD können 'Automicrite' hingegen nur enzymatisch beeinflusst entstehen und sind somit biogen kontrollierten Mineralisationsprozessen und den hierbei auftretenden Fraktionierungen unterworfen (REITNER & NEUWEILER, 1995). In der Regel bewirkt dies eine bevorzugte Festlegung des leichteren  $^{12}\text{C}$ -Isotops in den enzymatisch gebildeten Karbonaten (z.B. 3 ‰ leichter; REITNER et al., 1995). MCCONNAUGHEY (1989) beschreibt diesbezüglich kinetische Fraktionierungsprozesse von Korallen, wobei es bei der Diffusion von  $\text{CO}_2$  durch die Zellmembranen zu einer Diskriminierung gegen die schweren Isotope  $^{13}\text{C}$  und  $^{18}\text{O}$  kommt.



**Bakteriell initialisierte und anorganisch weiter kristallisierte Karbonatgenese**

Im Meerwasser bestehen die gelösten Kohlenstoffspezies aus  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  und  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Wie in Kap. 3.1.4 gezeigt, weisen sie untereinander deutliche isotopische Unterschiede auf, wobei  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  um ca. 10 ‰  $\delta^{13}\text{C}$  leichter ist als  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  (USDOWSKI, 1982; HALAS et al., 1997). Gleichzeitig existiert im Sauerstoff ein isotopischer Unterschied zwischen der schwereren Spezies  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  und den leichteren Spezies  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  von ca. 22 ‰ und ca. 38 ‰ (USDOWSKI & HOEFS, 1993; SPERO et al. 1997; Tab. III.1).

Im Gegensatz zur kinetischen Fraktionierung von MCCONNAUGHEY (1989) könnte in einem als geschlossenes System anzunehmenden Mikroenvironment  $\text{CO}_2$  selektiv entzogen und somit ein an  $^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}$  angereichertes residuales  $\Sigma\text{CO}_2$  generiert werden. Hierbei muß angenommen werden, daß die Sauerstoff-Äquilibration der Kohlenstoffspezies mit dem Wasser langsamer ist als die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme und / oder sich das Isotopensignal einer kleinen Wassermenge bei der Äquilibration der Kohlenstoffspezies mit verändert. Für die Isotopenwerte besonders der Gruppe I ( $\delta^{18}\text{O}$  -5 bis -12 ‰ PDB) wäre dies eine mögliche Erklärung, wodurch gleichzeitig die Präzipitation von Karbonat durch den Verbrauch von  $\text{CO}_2$  begünstigt werden würde. Als Mikroenvironment wären Bakterienkolonien an oder in der Nähe von Muschelfüßen oder auf der Schalenaußenseite chemoautotropher Muscheln denkbar, wofür die Tiefenverteilung der besonders leichten O-Isotope oberhalb von 25 cm spräche (Abb. 4.4 B).

Bei einer einfachen Rayleigh-Fraktionierung (Kap. 3.1.3) müßten für die Veränderung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopensignals am gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  des Porenwassers (ca. -18 ‰ PDB  $\delta^{13}\text{C}$ ; Abb. 4.3 C) in etwa 72 % des gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  als  $\text{CO}_2$  entzogen werden, um bei einem Isotopenunterschied von 10 ‰ ( $\alpha_{\text{CO}_2\text{-HCO}_3} = 1,01$ ; USDOWSKI, 1982; HALAS et al., 1997) einen residualen  $\text{CO}_2$ -Pool von ca. -5 ‰ PDB  $\delta^{13}\text{C}$  zu erhalten (= Isotopensignal im Karbonat). Da zusätzlich bei der biogenen Fraktionierung isotopisch leichter Kohlenstoff bevorzugt aufgenommen wird, könnte der residuale  $\text{CO}_2$ -Pool schon nach einem geringeren Umsatz von -18 ‰ auf -5 ‰ PDB  $\delta^{13}\text{C}$  schwerer geworden sein. Für den Unterschied im Sauerstoffisotopenverhältnis zwischen  $\text{HCO}_3^-$  ( $\cong \text{CO}_3^{2-}$ ) und  $\text{CO}_2$  von mehr als 22 ‰ ( $\alpha_{\text{HCO}_3\text{-CO}_2} > 1,022$ ) ergibt sich nach ca. 50 % Umsatz ein  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -12 ‰ PDB im residualen  $\text{CO}_2$ -Pool und damit auch deutlich leichtere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im gefällten Karbonat (ausgehend von ca. 3 ‰ PDB  $\delta^{18}\text{O}$  im  $\Sigma\text{CO}_2$ ).

Durch Bioturbationsprozesse oder eine fortschreitende Sedimentation könnten so gebildete Karbonate in den Bereich der Sulfatreduktionszone gelangen, wo sie als Kristallisationskeime für eine 'sekundäre' anorganische Präzipitation im Gleichgewicht zum Porenwasser wirken könnten. Je nach Mengenanteil dieser zweiten Phase entstehen isotopische Mischkarbonate (Gruppe II), die sich mit der Tiefe und dem zunehmenden sekundären Karbonatanteil isotopisch verändern, bis sie im untersten Tiefenintervall einer Bildung im Gleichgewicht zum Porenwasser entsprechen (Abb. 4.4 B und C).

Ob und inwieweit diese Hypothese zutrifft, kann mit den vorliegenden Untersuchungen und ohne die Erstellung von Transport-Reaktionsmodelle nicht geklärt werden. Dennoch ist eine biogene Beteiligung bei der Genese der Karbonate von Gruppe I oberhalb von 25 cm als sehr wahrscheinlich anzunehmen, da ohne enzymatische Prozesse, bei denen Vent-Muscheln als passiver oder aktiver 'Wirt' von Bakterienfilmen fungieren könnten, eine Karbonatgenese kaum möglich wäre.

## 5 *Lagige Karbonatkrusten in einem Methan oxidierenden Bildungsmilieu: Arbeitsgebiet SHUMAGIN*

Im SHUMAGIN-Arbeitsgebiet vor Alaska wurden während SO97 mehrere Karbonatpräzipitate in Form von Krusten geborgen (TVG 97; Abb. 2.9), die durch eine mikritische Kristallisation von Tief-Mg-Calcit im oberflächennahen Sediment gebildet wurden. Vermutlich durch die karbonatische Zementation am Meeresboden konnte der TV-Greifer nicht vollständig in das Sediment eindringen, so daß kein Sediment gewonnen werden konnte. Ähnliche, aber kleinere Handstücke konnten im Verlauf der SO110-Expedition im gleichen Gebiet geborgen werden (TV-GKG 40; Abb. 2.9). Sie weisen zusätzlich im Porenraum der siliziklastischen Sedimente kristallisierten Aragonit auf. An beiden Stationen war bei der Beprobung keine lebende Besiedlung mit der für das SHUMAGIN- und EDGE-Gebiet typischen Cold Vent Muschel *Calyplogena phaseoliformis* zu beobachten. Dagegen zeigte sich eine dichte Ansammlung von Pogonophoren neben einigen Schalen von *Calyplogena* und *Acharax*. Ausschlaggebend für die Beprobung waren rauhe und leicht erhabene Sedimentbereiche mit unregelmäßigen Formen, die zum Teil von einem weißen Saum umgeben waren, der das Vorkommen von Bakterienmatten vermuten ließ (Tafel II.1 D).

Die Proben beider Stationen belegen, daß biogenes Methan als Kohlenstoffquelle für die Karbonatfällung genutzt wurde. Ihr feinlagiges, stromatholithähnliches Interngefüge sowie onkoidähnlich zementierte Bereiche verweisen auf eine bakteriell gesteuerte Karbonatfällung im Sediment, mit einer nach unten sowie horizontal fortschreitenden Wachstumsrichtung der Krusten.

### 5.1 *Karbonatkrusten aus feinlagig und onkoidförmig zementiertem Sediment*

Die 5 bis 20 cm großen Krusten von TVG 97 (Handstücke A bis G) mit einer Dicke zwischen 5 und 70 mm zeigen makroskopisch sehr unterschiedliche Ober- und Unterseiten (Tafel V.1 A und B). Während eine Seite wellig aber auffallend glatt ist (Tafel V.1 A2), zeigt die entgegengesetzte Seite eine rauhe Oberfläche aus irregulär zementierten Bereichen und anhaftendem Sediment mit einer z.T. sehr dichten Anordnung von Wurmkanälen ( $\varnothing$  0,5 bis 1 mm, Abstand unter 4 mm; Tafel V.1 A1). Organisches Material der eigentlichen Wurmröhren (wahrscheinlich Pogonophora;  $\varnothing < 1$  mm) wurde in den kleineren Krustenstücken von TV-GKG 40 beobachtet, die insgesamt eine unregelmäßige Form und Oberfläche aufweisen (Tafel V.1 B1 und B2). In Handstück C von TVG 97 sind auf der rauhen Krustenseite 2 - 5 mm hohe schornsteinartige Röhren ( $\varnothing$  außen 2 mm) zu erkennen, die sich zum Teil verzweigen und Zementationen um Wurmröhren darstellen. Einzementierte Muschelschalen der Gattung *Acharax* (Tafel V.1 A1, A2 und F) belegen eine oberflächennahe Bildung der Krusten.

Im *Anschnitt* weisen die Krusten von TVG 97 neben unverfestigtem und bioturbatem Sediment innerhalb der zementierten Bereiche rundliche bis ovale Körper sowie einen feinbändrigen, welligen Lagenbau auf, der die Oberfläche der glatten Krustenseite bildet (Tafel V.1 C bis F). Innerhalb dieser welligen Abfolge bestehen die einzelnen Bänder aus sich verbreiternden und verjüngenden, hellgrauen bis fast



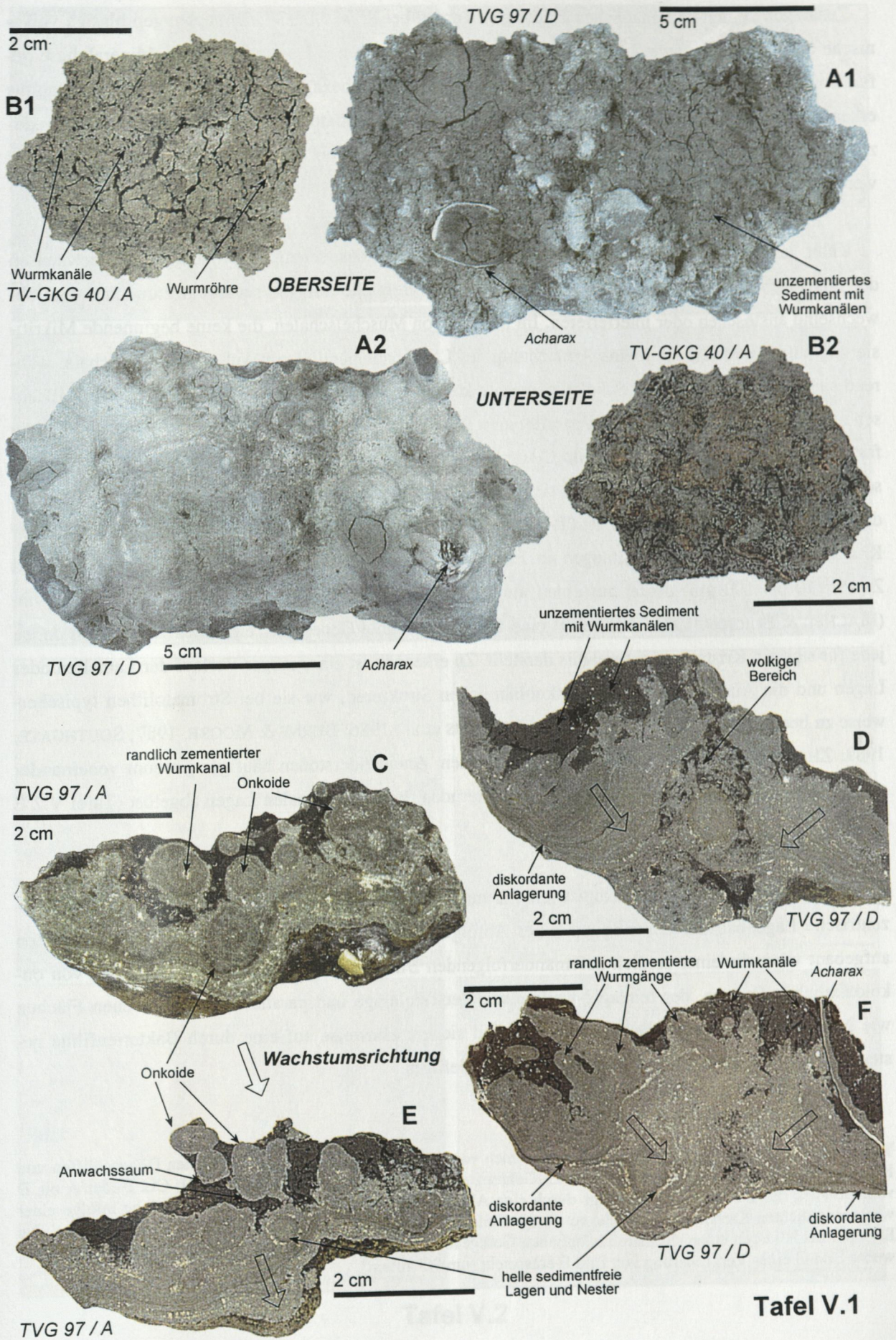
schwarzen Lagen (0,1 bis 2,5 mm), die sich z.T. 'diskordant' gegeneinander abgrenzen, wobei die näher zur glatten Krustenseite verlaufenden Lagen ein 'transgressives' Übergreifen aufweisen (Tafel V.1. D und F). Daneben zeigen sich weiße bis leicht rötlich erscheinende Horizonte (0,1 bis 1 mm) oder 'Nester' (1 - 2 mm), die unregelmäßig auftreten und häufig als nicht durchgehende Lage vorliegen (Tafel V.1 C, E, F). In diesen Lagenbau integriert, angrenzend oder isoliert im unverfestigten Sediment, zeigen die ovalen Körper ( $\varnothing$  3 bis 15 mm) einen konzentrischen und angedeutet auch radialstrahligen Aufbau einer Abfolge von dünnen hellen und dunklen Lamellen oder Lagen (Tafel V.1 C und E). Aufgrund ihrer Größe, der Form und des welligen Lagenbaus werden sie im weiteren als Onkoid bezeichnet, da sich zeigte, daß eine bakteriell induzierte Karbonatbildung und Inkrustation von Bakterienfilmen für ihre Bildung als sehr wahrscheinlich anzunehmen ist. Im Gegensatz zu Onkoiden oder Ooiden einer Flachwasser-Genese konnten jedoch in keinem der hier vorliegenden Körper ein detritogener Nukleus als zentraler Kern beobachtet werden. Stattdessen zeigen sich häufiger zentrale Wurmkanäle, die eine randliche oder vollständige Zementation mit reinem Calcit aufweisen (Tafel V.1 C und F). An mehreren isoliert im unverfestigten Sediment vorkommenden Onkoiden kann in Richtung der glatten Krustenseite der Beginn einer neuen Wachstumslage beobachtet werden, die das jeweilige Onkoid nicht vollständig umgibt (Tafel V.1 C und E). Diese Bereiche gehen z.T. in eine breitere, unstrukturierte Zone über, an die sich der dünnlagige Krustenbereich anschließt. Zusätzlich ist in einigen Anschnitten eine wolkige Karbonatpräzipitation ausgebildet, die anscheinend regellos im Sedimentporenraum erfolgte (Tafel V.1 D).

Die Wurmkanäle reichen zum überwiegenden Teil nicht in den zementierten Lagenbau und sind in den dargestellten Handstücken A und D von TVG 97 außer im unverfestigten Sediment nur innerhalb von Onkoiden zu beobachten. Als Ausnahme konnten in einem nur 1 cm dicken Handstück mit nicht lagigem Interngefüge auch vermehrt Wurmkanäle innerhalb der zementierten Bereiche beobachtet werden. Hierbei scheint die Karbonatbildung um die Kanäle begonnen und sich erst zu einem späteren Zeitpunkt als flächige Präzipitation fortgesetzt zu haben.

In *Dünnschliffen* zeigt sich eine überwiegend mikritische Zementation, die sowohl im Lagenbau als auch innerhalb der Onkoide dominiert. Siltig bis feinsandige Quarz- und Feldspatkörner, Radiolarien- und häufiger Diatomeenschalen sowie toniger Detritus sind als Komponenten der silikatischen Matrix zu erkennen (Tafel V.2 C und D). Dispers verteilt konnten einzelne Pyritkristalle oder kleinere Pyritnester beobachtet werden, die häufiger eine deutlich lagenbezogene Anordnung zeigten und über kürzere Distanzen regelrechte Pyrit Horizonte oder Lagen gebildet haben (Tafel V.3 E). In Bereichen, die makroskopisch den hellen Lagen und Nestern entsprechen, zeigen sich idiomorphe sparitische Calcitzemente (Tafel V.3 D), die bei Cathodolumineszenz-Beobachtungen (CL) einen Wechsel von hell-orangen und dunklen Zonen (5 bis 40  $\mu$ m) erkennen lassen und hierdurch eine deutlich Wachstumszonierung belegen (Tafel V.3 C). Gleiche Zonierungsmuster weisen mineralogisch reine Calcite auf (EDS-Analysen), die Wurmkanäle randlich oder vollständig zementieren (Tafel V.3 A).

**Tafel V.1:** Handstücke und Anschnitte von krustenartig karbonatisch zementiertem Sediment der Stationen TVG 97 und TV-GKG 40. Die sich deutlich unterscheidenden Krustenseiten von Handstück TVG 97/D, das feinlagige Gefüge sowie das Auftreten onkoider Formen verweisen auf eine biogen beeinflusste Karbonatgenese. Das Wachstum der Krusten erfolgt dabei in das Sediment hinein, so daß sie im Unterschied zu Stromatolithen als 'Upside-Down'-Karbonate bezeichnet werden können.





**Tafel V.1**



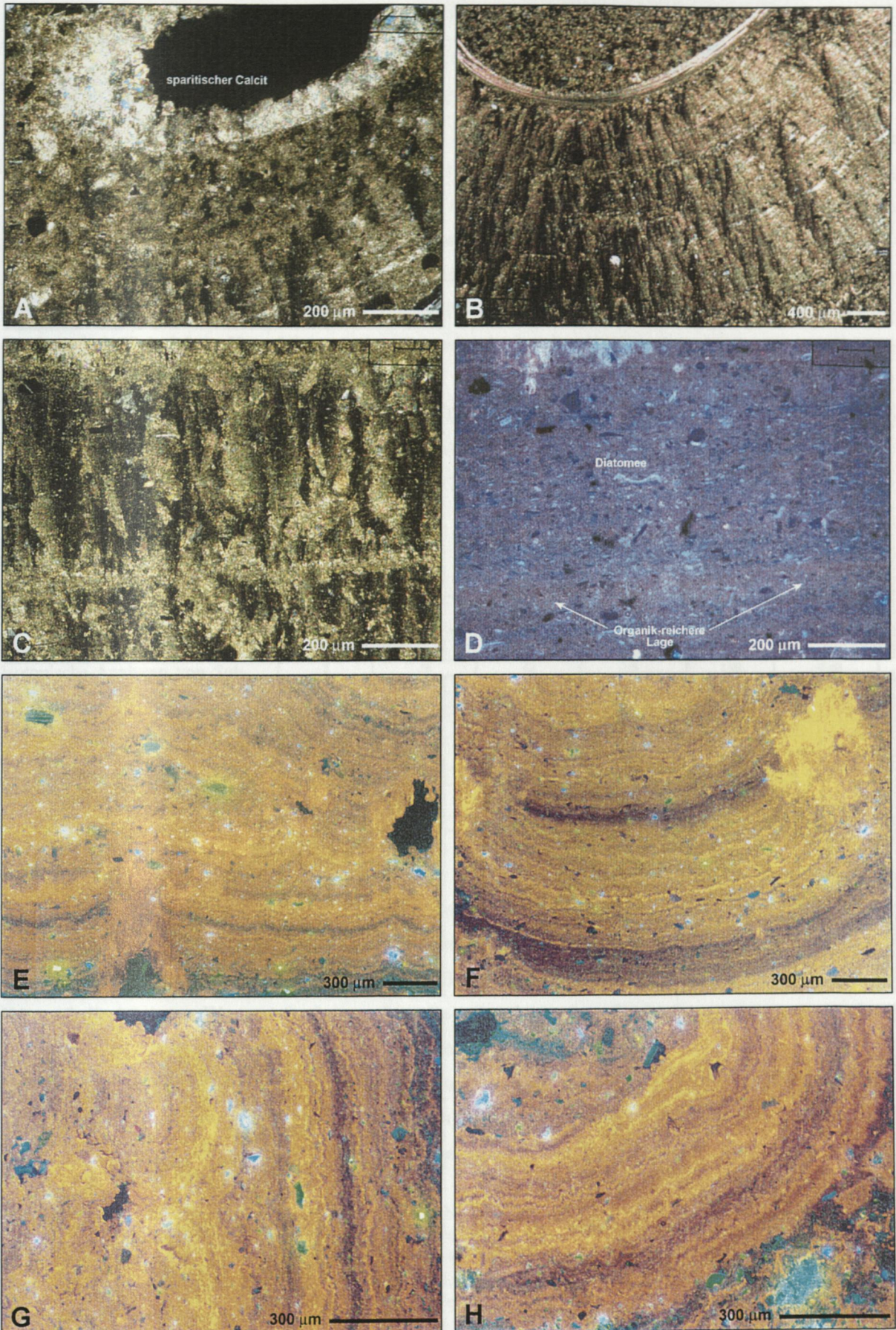
Zusätzlich zu den karbonatischen Bildungen wurden bei REM / EDS-Untersuchungen blasige vulkanische Glasfragmente sowie eine nicht weiter zu charakterisierende Ca- und P-haltige Mineralphase gefunden, deren idiomorphe Kristalle einen rhombischen oder hexagonalen blättchenförmigen Habitus erkennen lassen (Tafel V.3 G und H). Weiterhin konnte framboidaler Pyrit als Produkt eines stark reduzierenden Mikroenvironments innerhalb von Diatomeenschalen bei Back-Scatter-Analysen beobachtet werden (Tafel V.3 F).

Unter gekreuzten Polarisatoren fallen ein lagenübergreifendes, scheinbar syntaxiales Weiterwachsen der mikritischen Karbonatphase sowie büschelförmige Bereiche auf, die senkrecht zum Lagenbau abwechselnd auslöschen oder interferieren. Im Bereich von Muschelschalen, die keine beginnende Mikritisierung aufweisen, zeigt sich eine Ausrichtung des Lagenbaus parallel zur Außenseite der Schale, während sich im Sediment auf der Schaleninnenseite kein Lagenbau und keine Orientierung der Kristallachsen abbilden (Tafel V.2 B). Es sind parallel zum Lagenbau verlaufende helle Lamellen zu erkennen, die fast reines Karbonat darstellen. In Bild C von Tafel V.2 ist ein solcher karbonatreicher und gleich auslöschender Horizont zu erkennen, an den sich unter UV-Licht eine rötlich fluoreszierende Lage anschließt, die reich an organischer Substanz ist (Tafel V.2 D). Am deutlichsten zeichnet sich der lagige Aufbau der Krusten jedoch bei CL-Beobachtungen ab. Eine Abfolge von hell-orangen bis fast schwarzen Lagen und Zonen (10 bis 100  $\mu\text{m}$ ) deutet auf einen unterschiedlich hohen Fe- und Mn-Einbau im Karbonat hin (MACHEL & BURTON, 1991) und belegt eine zeitlich getrennte Genese der einzelnen Lagen, von denen jede für sich ein Kristallisationsereignis darstellt. Zu erkennen ist ein welliger Verlauf der Lamellen oder Lagen und die Ausbildung von blumenkohlähnlichen Strukturen, wie sie bei Stromatolithen typischerweise zu beobachten sind (Tafel V.2 E bis H; ADAMS et al., 1986; BURNE & MOORE, 1987; SOUTHGATE, 1989; ZHANG et al., 1993). Dabei werden nach einem Aneinanderstoßen häufiger getrennt voneinander entstehende columnare Zonen an der sich verbreiternden Seite von domalen Lagen abgelöst (Tafel V.2 E und G).

Generell folgt aus den makroskopischen und mikroskopischen Beobachtungen, daß der flächige, konzentrische Lagenbau der Onkoide aus einer Abfolge von karbonatreicheren und -ärmeren Horizonten aufgebaut wird, die einer zeitlich aufeinanderfolgenden Bildung entsprechen. Das Vorkommen von onkoidähnlichen Formen, der feinlagig-wellige und der feinlagige und parallel zu vorgegebenen Flächen wie Muschelschalen ausgerichtete Lagenbau sind sichere Hinweise auf eine durch Bakterienfilme gesteuerte Mikritzementation und Beeinflussung des Gefüges.

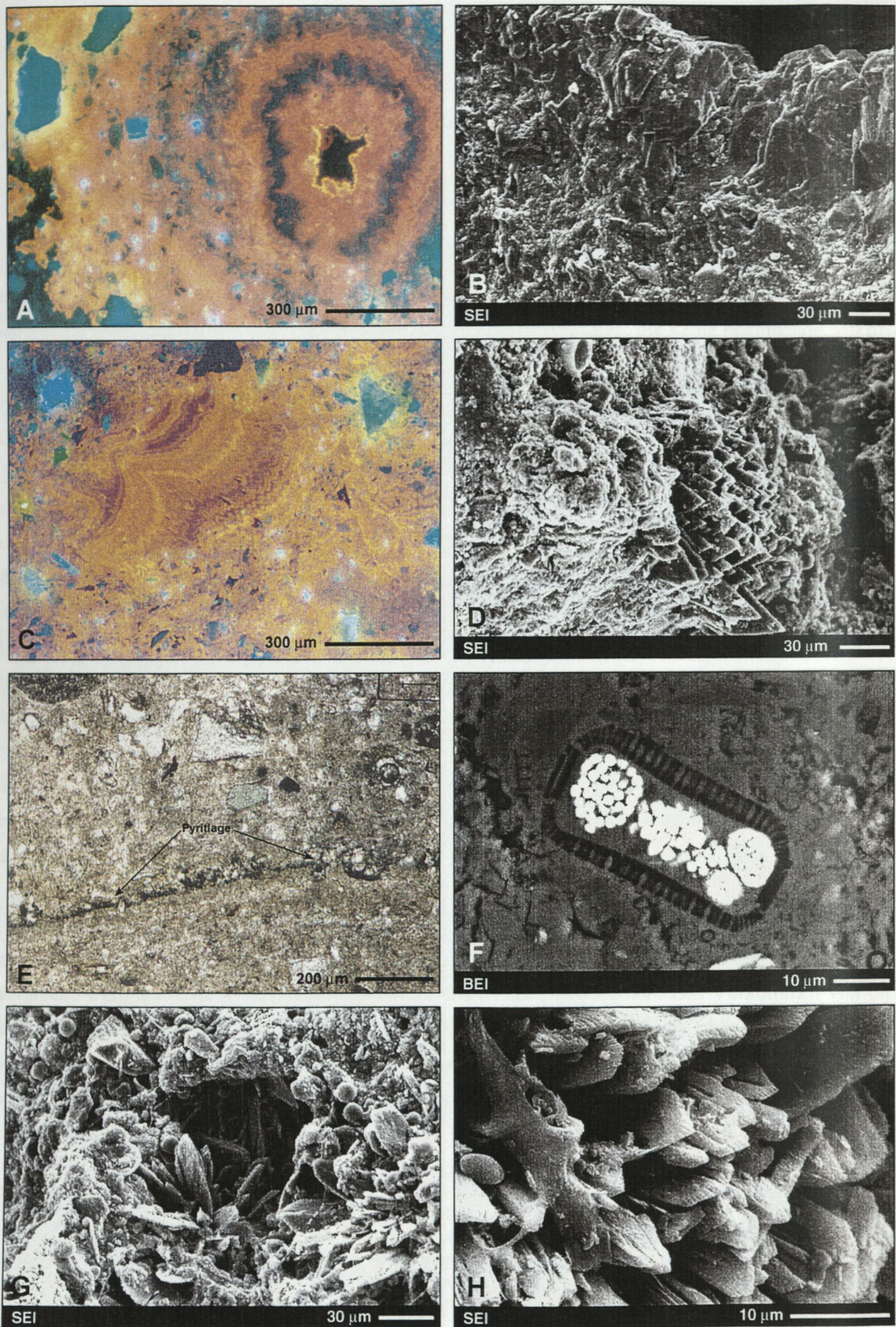
**Tafel V.2:** Licht- und CL-mikroskopische Aufnahmen von senkrecht zum Lagenbau orientierten Dünnschliffen von Karbonatkrusten des TV-Greifens 97. A bis C: Gekreuzte Polarisatoren; D: UV-Licht; E bis H: CL. Bilder A bis D verdeutlichen das feinlagige Interngefüge durch eine Abfolge unterschiedlich auslöschender Bereiche infolge einer wechselnd dichten Karbonatzementation sowie die Einlagerung organischer Substanz (rötliche Lage in Bild D). Die Bilder E bis H lassen einen stromatolithähnlichen Gefügebau aus columnaren und domalen Strukturen erkennen, wobei Bild G einer Vergrößerung von Bild E entspricht (um 90° rotiert).





Tafel V.2





Tafel V.3



## 5.2 Methanotroph umgesetztes biogenes Methan als Kohlenstoffquelle der Karbonatphasen

### 5.2.1 Mineralbestand, Karbonatgehalt und $^{14}\text{C}$ -Alter der Präzipitate

**Mineralogisch** bestehen die Krusten der Station **TVG 97** aus den schon mikroskopisch identifizierten detritogenen Mineralkomponenten Quarz und Feldspat sowie Amphibol und den Tonmineralen Chlorit und Illit. Als Karbonatphase wurde Tief-Mg-Calcit mit 7 Mol%  $\text{MgCO}_3$  identifiziert. Nur in einer Probe und hier sehr untergeordnet, konnte Aragonit röntgenographisch nachgewiesen werden. REM-Untersuchungen ergaben, daß die randliche Zementation der Wurmkanäle durch eine reine Calcitphase erfolgt. Geochemische Analysen belegen, daß Fe (0,08 Mol%) und Mn (0,04 Mol%) in der Karbonatphase vorhanden sind (Tab 1.3 in Kap. I.3 im Anhang), wodurch die charakteristischen CL-Beobachtungen ermöglicht wurden.

Die Krustenstücke von **TV-GKG 40** weisen als karbonatische Zementphase neben Tief-Mg-Calcit (6 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) einen generell höheren Gehalt an Aragonit auf, der in einer Subprobe 88 Gew.% ausmachte (Tab. V.1). Wie bei den Krusten von TVG 97 wird auch an dieser Station ein terrigenes Sediment gleicher Zusammensetzung zementiert.

**Tab. V.1:** Mineralogische- und isotopische-Analysen von Subproben ausgewählter Karbonatkrusten von Station TV-GKG 40.

Probe	Aragonit Gew. %	Calcite		$\delta^{18}\text{O} \text{‰}$ PDB	$\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ PDB
		Gew. %	Mol% $\text{MgCO}_3$		
1	6	94	6	2,95	-49,16
2	38	62	6	2,90	-45,63
3	88	12	6	3,36	-44,01
4	n.b.	n.b.	n.b.	3,43	-44,24
5	40	60	6	2,85	-49,40
6	45	55	6	3,08	-47,87
7	n.b.	n.b.	n.b.	2,88	-42,70
8	n.b.	n.b.	n.b.	2,88	-42,94
9	n.b.	n.b.	n.b.	2,83	-42,94
Mittelwert	43	57	6	3,02	-45,43

Die **Bestimmung des Karbonatgehaltes** erfolgten an den größeren Handstücken A und D von Station TVG 97. Einzelne Lagen wurden hierzu entlang von Profilen gezielt mit dem Mikrobohrer beprobt. Insgesamt zeigt sich eine Varianz zwischen 43 und 83  $\text{CaCO}_3$  äqui. Gew.%, wobei die hellen Lagen und "Nester" die höchsten Werte aufweisen und so die mikroskopischen Beobachtungen einer weitgehend sedimentfreien Karbonatphase bestätigen. Hierbei ergaben sich jedoch keine eindeutigen Trends einer Karbonatzu- oder abnahme in Richtung einer Krustenseite oder innerhalb von Onkoiden. Generell entspricht der Karbonatgehalt dem Porenvolumen eines nicht konsolidierten marinen Oberflächensediments und belegt eine Zementation des intergranularen Porenraumes.

**Tafel V.3:** Licht-, REM- und CL-mikroskopische Aufnahmen von Karbonatkrusten des TV-Greifens 97. A und C: CL; E: Gekreuzte Polarisatoren; SEI = Sekundär-Elektronen-Detektor; BEI = Back-Scatter-Detektor. Sparitische Calcit-Zemente in Sedimentporen oder Wurmhängen zeigen unterschiedliche Kristallisationsphasen durch eine Abfolge von dunklen und hell-orangen Zonen (Bild A bis D). Bild E zeigt eine lagige Anreicherung idiomorpher Pyritkristalle, deren Genese durch eine  $\text{HS}^-$ -Freisetzung bei der methanotrophen Oxidation von Methan zu erklären ist. Pyritframboide in Diatomeenschalen (Bild F) verweisen dagegen auf eine Bildung innerhalb eines reduzierenden Mikroenviromets. Bild G und H zeigen idiomorphe phosphathaltige Minerale einer nicht weiter zu charakterisierenden Phase.



Eine  $^{14}\text{C}$ -Altersdatierung für den äußeren Bereich der glatten Krustenseite von Handstück D ergab  $19.270 \pm 100$  Jahre. Dies kann jedoch nicht als Entstehungsalter der Krusten gewertet werden, sondern entspricht vielmehr dem Alter des Kohlenstoffs, der zur Karbonatbildung genutzt wurde. Theoretisch ergibt sich aus dem  $^{14}\text{C}$ -Alter und einer angenommenen Sedimentationsrate von 170 cm/ka für den östlichen Aleutengraben (PIPER et al., 1973) eine maximale Sedimenttiefe der Kohlenstoffquelle von ca. 33 m.

### 5.2.2 Untersuchungen der stabilen C- und O-Isotope sowie des $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses

Untersuchungen zu den C- und O-Isotopen wurden ebenfalls an erbohrten Subproben entlang von Profilen im feinlagigen Krustenbereich, von Onkoiden (Tab. V.2 A) sowie am Schalenmaterial einer Muschel der Gattung *Acharax sp.* durchgeführt (Tab. V.2 B). Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Krusten von TVG 97 schwanken zwischen 2,11 und 2,62 ‰ PDB mit einem Mittelwert von 2,48 ‰ PDB. Im  $\delta^{13}\text{C}$  zeigt sich mit Werten von -50,83 bis -47,02 ‰ PDB eine für so negative Kohlenstoffisotope relativ geringe Varianz, wobei die Werte auf biogenes Methan als Kohlenstoffquelle für die Karbonatpräzipitation hindeuten (Kap. 2.1).

Tab. V.2 A

Probe	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB
A1 1/1	2,62	-50,83
A1 1/2	2,57	-49,54
A1 1/3	2,37	-50,01
A1 1/4	2,11	-48,46
A1 1/5	2,35	-48,58
D2 1/1	2,36	-46,90
D2 1/2	2,41	-49,74
D2 1/3	2,40	-47,52
D2 1/4	2,59	-47,90
D2 1/5	2,48	-47,02
D2 1/6	3,23	-48,23
D2 1/7	2,53	-48,45
D2 1/8	2,58	-45,96
D3 1/1	2,58	-48,45
D3 1/2	2,48	-50,36
D3 1/3	2,41	-50,20
D3 1/4	2,47	-50,73
D3 2/1	2,53	-47,56
D3 2/2	2,51	-50,35
D3 2/3	2,46	-48,70
D3 2/4	2,40	-48,17
D3 2/5	2,41	-48,73
D3 2/6	2,42	-48,17
D3 2/7	2,18	-47,78
Mittelwert	2,48	-48,68

Tab. V.2 B

Abstand zum Schloß, mm	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB
Außenschicht		
4	3,60	-6,50
11	3,50	-3,59
18	3,45	-2,71
23	3,49	-3,09
27	3,61	-5,08
Innenschicht		
0	3,70	-2,41
9	3,54	-1,83
16	3,53	-2,36
21	3,62	-5,11
Mittelwert	3,56	-3,63

Tab. V.2: C- und O-Isotope der lagigen und onkoidförmigen Krustenbereiche (V.2 A) sowie einer Muschelschale der Gattung *Acharax sp.* (V.2 B).

Analysen von TV-GKG 40 zeigen ähnlich leichte  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -49,90 und -42,70 ‰ PDB, weisen im Vergleich aber etwas schwerere  $\delta^{18}\text{O}$  Werte zwischen 2,83 und 3,43 ‰ PDB auf (Tab. V.1; Abb 5.1). Hiervon unterscheiden sich die Isotopen-Werte der Muschelschalen, die sowohl im  $\delta^{18}\text{O}$  als auch im  $\delta^{13}\text{C}$  deutlich schwerer sind. Mit Werten von 3,45 bis 3,70 ‰ PDB  $\delta^{18}\text{O}$  und -6,50 bis -1,83 ‰ PDB  $\delta^{13}\text{C}$  heben sie sich besonders im Kohlenstoff gegen die authigene Mg-Calcitphase der Krusten ab (Abb 5.1).

Um zu überprüfen inwieweit die analysierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwerte im Gleichgewicht zum oberflächen-nahen Porenwasser stehen, wurde mit der gemessenen in situ Bodenwassertemperatur von 1,62°C (SUESS & BOHRMANN, 1997) und einem angenommenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers von 0,2 ‰ SMOW (gefolgt aus der von HOEFS (1987) dargestellten Beziehung zwischen der Salinität (hier 34,65 ‰) und den  $\delta^{18}\text{O}$ -



Werten im Nordpazifik) der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert einer im Gleichgewicht kristallisierenden reinen Calcitphase auf 3,7 ‰ PDB berechnet (nach FRIEDMANN & O'NEIL, 1977; [3.10]). Dieser Wert ist identisch mit den gemessenen Werten der Muschelschalen, so daß für diese im Sauerstoff ein isotopisches Gleichgewicht zum 'normalen' Bodenwasser sehr wahrscheinlich ist.

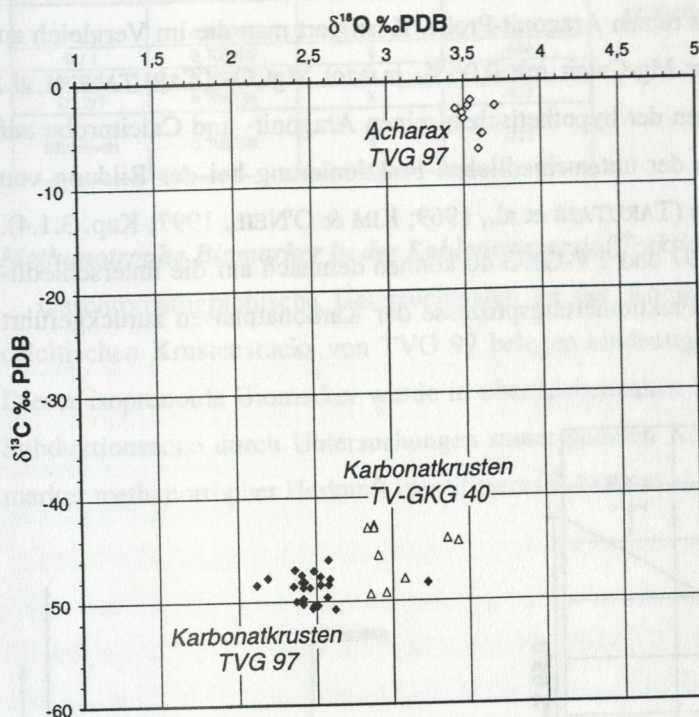


Abb. 5.1:  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm der Karbonatanalysen von TVG 97 und TV-GKG 40.

Im Vergleich zu typischen, nicht biogenen Tiefwasserkarbonaten (FÜCHTBAUER, 1988) zeigen die Kohlenstoffisotope der Schalen zu leichte Werte, um als einfache Fällung im Bodenwasser zu gelten. Möglicherweise sind es Vital-Effekte der Muscheln, bei denen bevorzugt das leichte  $^{12}\text{C}$ -Isotop zum Schalenaufbau verwendet wird (WEFER & BERGER, 1991) und relativ zu anderen Bivalven (HOEFS, 1987) einen vergleichbaren Fraktionierungseffekt von -1 bis -5 ‰ zeigen.

Ebenfalls möglich scheint eine Mischung aus Bodenwasser ( $\delta^{13}\text{C} \text{ HCO}_3^- \approx 1$  ‰ PDB; HOEFS, 1987) und Methan-beeinflußten Fluiden. Mit einem mittleren  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert der Karbonatkrusten von -49 ‰ PDB kann ein ebenso leichtes  $\Sigma\text{CO}_2$  des Fluidwassers angenommen werden, woraus für das von den Muscheln angestrudelte und zum Aufbau der Schale ( $\delta^{13}\text{C}$  -1,83 bis -6,50 ‰ PDB) benutzte Bodenwassers eine Zumischung von 5,7 bis 15,0 % Fluidwasser folgen würde (Wichtung siehe Abb. 3.4). Ob es sich um Vital-Effekte oder eine Mischung aus Fluiden und Bodenwasser handelt, ist nicht eindeutig zu klären. Sicher ist jedoch, das im angestrudelten Bodenwasser ein relativ zu den Karbonatkrusten deutlich anderes Isotopensignal vorlag und die austretenden Cold Vent-Fluidmengen zu gering sind, um bodennah eine signifikante Änderung im Isotopensignal zu bewirken.

Im Gegensatz zu den  $\delta^{18}\text{O}$ -Daten des Schalenmaterials stehen die Sauerstoffisotope der Mg-calcitischen Karbonatphase von TVG 97 nicht im Gleichgewicht zu einem angenommenen Porenwasser mit 0,2 ‰ SMOW im  $\delta^{18}\text{O}$  und 1,62°C. Bei dieser Temperatur müßte des Porenwasser einen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von -1,34 bis -1,85 ‰ SMOW aufweisen, damit ein Tief-Mg-Calcit (7 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) mit 2,11 bis 2,62 ‰ PDB  $\delta^{18}\text{O}$  im Gleichgewicht kristallisiert (nach [3.10]).



Ähnliches gilt auch für die Proben von **TV-GKG 40**, wobei die relativ zu TVG 97 schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf die stärker aragonitisch geprägte Mineralogie zurückzuführen sind. Abb. 5.2 zeigt eine 'mäßige' Korrelation zwischen schwerer werdenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwerten und steigendem Aragonitanteil mit einer der Ausgleichsgeraden entsprechenden Differenz von 0,56 ‰ zwischen einer hypothetisch reinen Tief-Mg-Calcit- (6 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) und einer reinen Aragonit-Probe. Korrigiert man die im Vergleich zu reinem Calcit schwerere Fraktionierung von Mg-Calcit mit 0,06 ‰ je Mol  $\text{MgCO}_3$  (TARUTANI et al., 1969), vergrößert sich die Differenz zwischen der hypothetischen reinen Aragonit- und Calcitprobe auf 0,92 ‰. Diese Differenz entspricht in etwa der unterschiedlichen Fraktionierung bei der Bildung von Aragonit und Calcit bei kalten Temperaturen (TARUTANI et al., 1969; KIM & O'NEIL, 1997; Kap. 3.1.4). Die Abweichungen im  $\delta^{18}\text{O}$  zwischen TVG 97 und TV-GKG 40 können demnach auf die unterschiedliche mineralogische Zusammensetzung und Fraktionierungsprozesse der Karbonatphasen zurückgeführt werden.

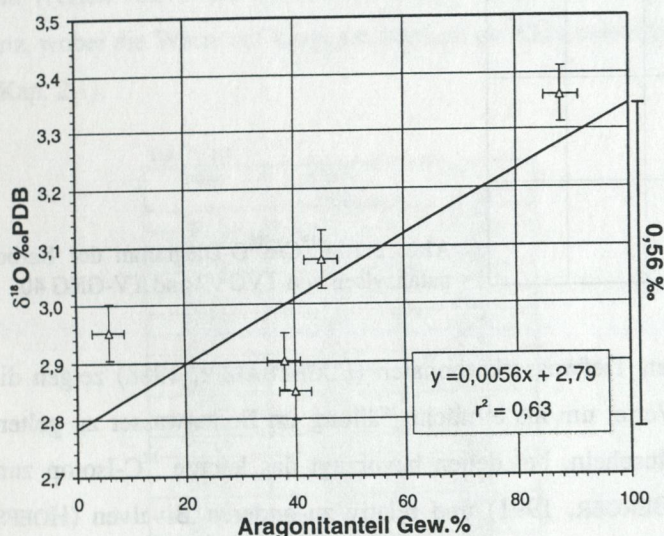


Abb. 5.2: Korrelation zwischen den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten und dem Aragonitanteil von Proben der Station TV-GKG 40.

Eine zu fordernde Temperaturänderung auf 6,9°C bei TVG 97 oder 5,2°C für TV-GKG 40 in einem Wasser mit 0,2 ‰ SMOW (nach [3.10] und [3.11]) scheint als möglicher Grund für die 'zu leichten' O-Isotopenwerte der authigenen Karbonatphasen aufgrund der großen Wassertiefe (ca. 5000 m; Abb. 2.9) eher unwahrscheinlich. Demnach muß eine  $^{18}\text{O}$ -Abreicherung im Porenwasser der Grund für die 'zu leichten'  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Karbonat sein (dazu Kap. 5.3.1).

Analysen zum **Sr-Isotopenverhältnis** wurden an Gesamtproben der Krusten von TVG 97 durchgeführt und zeigen mit Werten zwischen 0,708489 und 0,708336 gegenüber dem rezenten Meerwasser eine mittlere Abweichung von -777 ppm  $\Delta^{87}\text{Sr}$  (Tab. V.3). Im Vergleich zur historischen Sr-Isotopen-Variation des Meerwassers entspricht das Isotopenverhältnis der Krusten von TVG 97 einem Alter von ca. 21 Ma (PAYTAN et al., 1993; Abb. 3.6), wobei dies nicht mit dem Wachstumsalter der Kruste gleichzusetzen ist. Durch ihr relativ zum rezenten Meerwasser kleineres Isotopenverhältnis verweisen die Werte auf ausgeprägte Wechselwirkungs- und Lösungsprozesse des Poren- / Fluidwassers mit dem an-



stehenden Sediment, eventuell älteren karbonatischen Horizonten oder der ozeanischen Kruste (Kap. 3.2.2).

Probe	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr	± 2 sigma ppm	Δ <sup>87</sup> Sr ppm
A / 1	0,708356	8	-819
B / 1	0,708489	8	-686
D2 1/6	0,708412	8	-763
D2 2/7	0,708336	8	-839
Mittelwert	0,708398	8	-777

Tab. V.3: Sr-Isotopenverhältnisse von Subproben einiger Karbonatkrusten von TVG 97.

### Methanotrophe Biomarker in der Kohlenwasserstofffraktion aufgelöster Krustenteile

Gaschromatographische Untersuchungen an der Kohlenwasserstofffraktion eines aufgelösten Mg-calcitischen Krustenstücks von TVG 97 belegen eindeutig die Anwesenheit von **Crocetan** (Abb. 5.3). Dieser isoprenoide Biomarker wurde in oberflächennahen Sedimenten des Hydrate Ridge der Cascadia Subduktionszone durch Untersuchungen seiner stabilen Kohlenstoffisotopensignatur eindeutig als Biomarker methanotropher Herkunft identifiziert (ELVERT et al., in Vorb.).

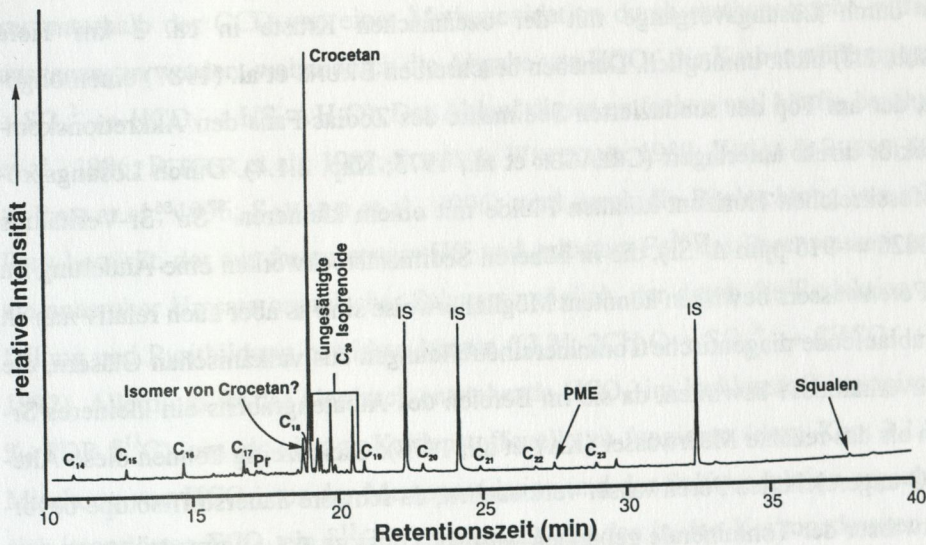


Abb. 5.3: Gaschromatogramm der Kohlenwasserstofffraktion einer Mg-calcitischen Probe von SO97 aus TVG 97. N-Alkane sind durch ihre Anzahl an Kohlenstoffatomen gekennzeichnet, Isoprenoide teilweise nach ihren allgemein in der Literatur gültigen Abkürzungen (Pr: Pristan, PME: 2,6, 10,15,19-Pentamethyleicosan). IS: Interner Standard.

## 5.3 Karbonatische Bakterieninkrustationen durch die Oxidation von Methan

### 5.3.1 Diffuses Venting von biogenem Methan

Für die Charakterisierung des Fluid-Milieus und der Genese der Krusten stellt sich die Frage nach den Edukten und dem Mechanismus der Karbonatpräzipitation. Von Bedeutung sind hierfür Beobachtungen, die während der Expedition SO97 am vierten Akkretionsrücken nahe der Stationen TVG 97 und TV-GKG 40 gemacht wurden. In der bodennahen Wassersäule wurden dabei CH<sub>4</sub>-Konzentrationen von bis zu 50 nL/L analysiert (Hintergrundkonzentration 8 - 12 nL/L; SUESS, 1994), die auf einen Ausstrom methanhaltiger-Fluide hindeuteten und eine intensivere Vent-Suche veranlaßten. Weiter konnten bei Lösungs- und Entgasungsversuchen eines sedimentreichen Krustenfragments von TVG 97 erhebliche CH<sub>4</sub>-Konzentrationen (bis 13600 ng/g-Feuchtgewicht), aber keine höheren Kohlenwasserstoffe detektiert



werden (SUESS, 1994). Zusammen mit den negativen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten der Krusten kann daher als gesichert gelten, daß biogenes Methan als kennzeichnende Kohlenstoffquelle für die Kristallisation der zementierenden Karbonatphasen genutzt wurde. Bestärkt wird die Annahme einer biogenen Methangeneese durch die Analyse sehr hohe  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte im Sediment, die in TV-GKG 40 zwischen 1,2 und 1,6 Gew.%  $\text{C}_{\text{org}}$  lagen (SUESS & BOHRMANN, 1997). So hohe Gehalte sind in 5000 m Wassertiefe wahrscheinlich auf Ausscheidungsprodukte der - wenn auch spärlichen - Vent-Fauna und der damit assoziierten Bakterienvergesellschaftungen abzuleiten und nicht durch die Sedimentation von organischer Substanz. Generell resultiert hieraus ein schneller und oberflächennaher Verbrauch von Sauerstoff, was eine biogene Methangeneese in geringer Sedimenttiefe ermöglicht (dazu Kap. 3.1.2).

Infolge des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses (Mittelwert  $\Delta^{87}\text{Sr}$  -777 ppm) muß eine durch Lösungsreaktionen bedingte Veränderung der Poren- / Fluidwasserzusammensetzung erfolgt sein, da aufgrund der oberflächennahen Lagerung der Krusten und der Inkrustation nicht korrodierter Muschelschalen ein dem Sr-Verhältnis des Meerwassers entsprechendes Genese-Alter der Krusten von ca. 21 Ma ausgeschlossen werden kann. Aufgrund der besonderen tektonischen Situation von zwei sich kreuzenden Störungszonen im Beprobungsgebiet (Abb. 2.9) scheint ein Aufstieg von tief zirkulierenden Fluiden und eine Veränderung des Fluidwassers durch Lösungsvorgänge mit der ozeanischen Kruste in ca. 3 km Tiefe (Seismisches Profil in Abb. 2.8) nicht unmöglich. Daneben beschreiben BRUNS et al. (1987) einen oligozänen Karbonathorizont, der am Top der subduzierten Sedimente des Zodiac-Fans den Akkretionskomplex im SHUMAGIN-Sektor direkt unterlagert (CREAGER et al., 1973; Kap. 2.1.4). Durch Lösungsprozesse mit diesem nannofossilreichen Horizont könnten Fluide mit einem kleineren  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis generiert werden ( $< 0,70826 = -915 \text{ ppm } \Delta^{87}\text{Sr}$ ), die in höheren Sedimentstockwerken eine Änderung im  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis des Porenwassers bewirken könnten. Möglicherweise sind es aber auch relativ nah an der Sedimentoberfläche ablaufende diagentische Tonmineralneubildungen aus vulkanischen Gläsern, die die niedrigen Sr-Isotopenverhältnisse bewirken, da sie im Bereich des Aleutengrabens ein kleineres Sr-Isotopensignal aufweisen als das rezente Meerwasser (KAY et al., 1978). Gleichzeitig können diese Alterationsprozesse ein an  $^{16}\text{O}$ -angereichertes Porenwasser verursachen, da schwere Sauerstoffisotope bevorzugt im Zwischenschichtwasser der Tonminerale gebunden werden (GIESKES & LAWRENCE, 1981), was eine mögliche Erklärung für die leichten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Karbonatkrusten sein könnte.

Ob eine Veränderung des Sr-Isotopenverhältnisses durch Lösungsreaktionen mit der ozeanischen Kruste, möglichen Karbonathorizonten oder durch diagentische Mineralbildungen stattfand, kann nicht eindeutig geklärt werden. Als sicher gilt jedoch, daß durch aufsteigende und ausströmende  $\text{CH}_4$ -reiche und im Sr-Verhältnis veränderte Fluide das geochemische Milieu des Porenwassers verändert und gleichzeitig eine Karbonatzementation im Sediment initialisiert wurde. Der Bereich um die beprobten Stationen scheint dabei eher auf ein diffusives Venting hinzudeuten, da im Gegensatz zu den fokussierten Fluidaustrittsstellen im EDGE-Gebiet eine weniger dichte Besiedlung mit Vent-typischen Organismen beobachtet wurde. Gleichzeitig verweist die Präzipitation von horizontal ausgebreiteten Karbonatkrusten nach AHARON (1994) auf ein eher diffuses Fluid-Venting. Möglicherweise bewirken die abgerutschten oder



als Turbidit abgelagerten Hangsedimente SE der untersuchten Canyon-Struktur am vierten Akkretionsrücken (SHUMAGIN-Arbeitsgebiet Abb. 2.8 und 2.9) einen durch das Sediment und dessen Porenraum bedingten diffuseren Ausstrom von Fluiden, die entlang der N-S und NNW-SSE streichenden Störungszonen relativ fokussiert aufsteigen könnten.

### 5.3.2 Bakteriell induziertes Krustenwachstum (Upside-Down Karbonate)

Aus den makroskopischen und mikroskopischen Beobachtungen wurde deutlich, daß Stromatolith-ähnliche Inkrustationsprozesse von Bakterienfilmen die Genese des Krustengefüges maßgeblich beeinflussten. Aufgrund der eindeutig durch Methan beeinflussten Karbonatgenese liegt es nahe, lagige Kolonien methanotropher sulfatreduzierender Bakterien eines suboxischen Sedimentmilieus als Verursacher der Gefügestrukturen in den Karbonatkrusten anzunehmen. Die Dominanz von Crocetan gegenüber allen anderen aus den Krusten extrahierten organischen Substanzen belegt quasi eine Reinkultur methanotropher Bakterien. Da diese sowohl Sulfat als auch Methan als Nahrungsgrundlage benötigen, ist ihre Bildung im Sediment auf ein Milieu begrenzt, in dem weder rein oxidierende noch rein reduzierende Bedingungen herrschen.

Für die eigentliche Karbonatbildung kann als ausschlaggebende Reaktion im CO<sub>2</sub>-reichen Porenwasser unterhalb der CCD von einer Methanoxidation durch methanotrophe sulfatreduzierende Bakterien ausgegangen werden, wobei durch die Abgabe von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> die Karbonatfällung gefördert wird ([3.2]: CH<sub>4</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + HS<sup>-</sup> + H<sub>2</sub>O). Der Ablauf dieser einfachen und häufig beschriebene Reaktion (KULM et al., 1986; RITGER et al., 1987; SUESS & WHITCAR, 1989; KULM & SUESS, 1990; PAULL et al., 1992; V. RAD et al., 1996; SAVARD et al., 1996) wird durch die Beobachtung von z.T. lagig vorkommendem Pyrit bestärkt, der aus freigesetztem HS<sup>-</sup> und gelöstem Fe<sup>2+</sup> des Porenwassers präzipitierte. Ebenso wäre ein anaerober Umsatz organischer Substanz möglich, der durch die Reduktion von Sulfat die Karbonatfällung und Pyritbildung bewirken könnte ([3.3]: 2CH<sub>2</sub>O + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> → 2HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sub>2</sub>S; z.B. PAULL et al., 1992). Allerdings ist das hierdurch entstehende HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> im Kohlenstoff isotopisch zu schwer (-15 bis -25 ‰ PDB δ<sup>13</sup>C), um als einzige Kohlenstoffquelle zu fungieren (dazu Kap. 3.1.2). Anzunehmen ist eine Mischung von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> aus der Methanoxidation und der Sulfatreduktion organischer Substanz, wodurch sich im gelösten ΣCO<sub>2</sub> ein δ<sup>13</sup>C-Wert einstellt, der den in den Karbonatkrusten gemessenen Werten entspricht. Nimmt man für das Oxidationsprodukt von Methan -60 ‰ und für das Bikarbonat der zersetzten organischen Substanz -20 ‰ an, so ergibt sich für die analysierten Karbonatwerte von -50,83 bis -42,70 ‰ ein Kohlenstoffanteil (x) aus der Methanoxidation zwischen 77 und 57 % [x = (δ<sup>13</sup>C<sub>Karbonat</sub> - δ<sup>13</sup>C<sub>org.-Substanz</sub>) / (δ<sup>13</sup>C<sub>Methan</sub> - δ<sup>13</sup>C<sub>org.-Substanz</sub>)]. Diese Anteilsbestimmung kann jedoch nur als Abschätzung gelten, da ohne eine genaue Kenntnis des jeweils freigesetzten δ<sup>13</sup>C-Signals eine gesicherte Angabe über die prozentualen Anteile der beiden C-Quellen nicht möglich ist.

### *Stromatolithisches Krustenwachstum in das Sediment*

Ausschlaggebend für die Interpretation der morphologischen Krustenbildung ist die Kristallisationsabfolge der einzelnen Lagen und damit die Wachstumsrichtung der Kruste. Dabei ist für Onkoide typischerweise von einer nach außen fortschreitenden konzentrischen Bildung neuer Lagen auszugehen. Be-

dingt durch die Stoffwechselprozesse der Bakterien und die Abgabe von  $\text{HCO}_3^-$  erfolgt durch die mikritische Kristallisation von Karbonat eine selbstinduzierte Inkrustation des umhüllenden Bakterienfilms. Im Gegensatz zu Flachwasserbildungen scheinen die hier vorliegenden Onkoide im Sediment gebildet worden zu sein, mit einem häufiger zu beobachtenden Wachstumsbeginn um Wurmröhren, deren organisches Material ein potentielles Substrat für die Ansiedlung von Bakterienkolonien darstellen dürfte. Weiter zeigt sich eine bevorzugte Zementation um Wurmröhren durch schornsteinartige Formen, die auf der rauhen Seite einiger Krusten zu erkennen sind. Für die lagigen Bereiche weist das Wachstum in Richtung der glatten Krustenseite. Dies ist makroskopisch aus der Zunahme der Lagendicke und Lagenweite der domalen Strukturen sowie aus den diskordanten Anlagerungsgefügen abzuleiten (Tafel V.1 D und F). Im Schliff wird diese Wachstumsrichtung durch die Ausbildung columnaler Bereiche und deren Überlagerung durch domale Strukturen deutlich (Tafel V.2 E bis H).

Zu klären bleibt, inwieweit die konzentrischen Onkoide und das stromatolithische Gefüge gleichzeitig entstanden oder einer genetisch bedingten Abfolge entsprechen und welche der beiden Krustenseiten nach oben oder unten weist. Es zeigt sich in Krustenanschnitten deutlich, daß zumindest einige Onkoide vom Lagenbau teilweise oder ganz umgeben sind und demzufolge früher gebildet wurden (Tafel V.1 C bis F). Generell entstehen stromatolithische Strukturen durch eine Verlagerung von Bakterienfilmen in Richtung ihrer Energie- oder Nahrungsquelle, bedingt durch die selbst induzierte oder durch das Binden von Sediment hervorgerufene Inkrustation. Im Flachwasser erfolgt die Wachstumsrichtung daher typischerweise in die Wassersäule, in Richtung des im Meerwasser gelösten  $\text{CO}_2$  als Nahrungsquelle und des Lichtes als Energiequelle. Da im Vent-Milieu Methan als Nahrungsgrundlage durch aufsteigende Fluide von unten angeliefert wird und Sulfat durch Diffusion bis zu einer bestimmten Sedimenttiefe vorhanden ist, scheint eine Wachstumsfolge des Lagenbaus in Richtung der Methanquelle und damit in das Sediment hinein als wahrscheinlich. In diesem Fall entspricht die glatte Fläche der Krustenunterseite. Erfolgte hingegen das Krustenwachstum wie bei Flachwasserstromatolithen üblich von unten nach oben, wäre fraglich, wieso ein Bakterienfilm sich von der Nahrungsquelle weg weiter entwickeln sollte.

Einen weiteren Hinweis geben Beobachtungen, die während der EXPLOS-Untersuchungen im SHU-MAGIN-Arbeitsgebiet am Meeresboden gemacht wurden (Abb. 2.9). Auch wenn aufgrund einer stets vorhandenen dünnen Sedimentbedeckung eindeutige Hinweise für die Lagerung der Krusten nicht zu erkennen waren, zeigten sich in Bereichen potentieller Vents eher rauhe, unregelmäßige und fleckenhafte Bereiche am Meeresboden, was auf eine Zementation hindeutet (Tafel II.1 D). Diese Beobachtungen bestärken, daß eine untypische '*Upside-Down*' Lagerung der Krusten mit einem in das Sediment gerichteten Wachstum vorliegt. Die kreisförmigen, weißen unregelmäßig wolkigen Sedimentüberzüge in direkter Umgebung zu potentiellen Karbonatkrusten können aufgrund der Untersuchungen der Karbonate im nachhinein eindeutig als Bakterienbesiedlung gewertet werden. Fraglich bleibt, ob es sich um methanotrophe Bakterien handelt, oder ob es chemoautotrophe und damit  $\text{H}_2\text{S}$ -oxidierende Bakterienmatten sind, die auf die Stoffumsatzprodukte der unter ihnen lebenden Bakteriengemeinschaft angewiesen sind.

Eine solche '*Upside Down*' Lagerung beschreiben NEUMANN et al. (1988) sowie PAULL et al. (1992) bei Karbonatkrusten an Methan-Vents des Florida Escarpments (Abb. 1.1 Nr. 13), deren Oberseiten eine



irreguläre Struktur aufweisen, während die Unterseiten auffallend glatt sind. Dies interpretieren sie als eine Karbonatkristallisation, die durch das Anströmen methanhaltiger Fluide und deren bakterielle Oxidation an der Unterseite der Krusten gesteuert wird (C. NEUMANN, pers. Mitt.) und auch für die hier untersuchten Karbonate anzunehmen ist. Weiter beschreiben V. RAD et al. (1996) eine direkt durch Bakterien beeinflusste Krustenbildung im Makran-Akkretionskomplex.

### ***Krustenwachstum beginnend mit der Bildung von Onkoiden***

Für die typischen Karbonate von TVG 97, aufgebaut aus einem stromatolithischen Lagenbau, Onkoiden und stark bioturbatem unverfestigtem Sediment, scheint eine Bildungsgeschichte wie folgt sehr wahrscheinlich. Einsetzend mit einer bakteriell induzierten Karbonatzementation um Wurmröhren und anderen potentiellen Substraten für eine Bakterienbesiedlung beginnt ein Onkoidwachstum innerhalb oberflächennaher suboxischer Sedimenthorizonte, in welchem Sulfat und Methan nebeneinander existieren können. Dies ermöglicht eine konzentrische Ausbreitung der Bakterienfilme ohne durch das Fehlen von  $\text{SO}_4^{2-}$  oder  $\text{CH}_4$  limitiert zu sein. Der parallel zur Methanoxidation stattfindende anaerobe Abbau von organischer Substanz verursacht zusätzlich eine Freisetzung von  $\text{HCO}_3^-$ , so daß eine karbonatische Inkrustation der onkoiden Bakterienfilme geochemisch leichter erfolgen kann. Parallel dazu kommt es an flächigen Bakteriensubstraten wie den Schalen toter Muscheln zur Ausbildung stromatolithischer Inkrustationen, mit einer bevorzugten Bakterienansiedlung auf der dem Fluid- und Methanzustrom zugewandten Schalenseite. Mit fortschreitender Zementation des Sediments durch onkoide und stromatolithische Strukturen, ist die Möglichkeit einer flächigen Ausbreitung von Bakterienfilmen gegeben, die sich dem existierenden Onkoid-Gefüge unterlagernd anpassen (Tafel V.1 C und E). Nach der Inkrustation des ersten 'horizontal' ausgerichteten Bakterienfilms besteht eine Barriere für das von unten anströmende Methan, was eine in das Sediment gerichtete Verlagerung der Bakterienfilme und ein parallel dazu fortschreitendes Krustenwachstum bewirkt. Bereichsweise verweist ein diagonal verlaufender Krustenzuwachs (Tafel V.1 D und F) auf Fokussierungs- und Staueffekte der aufsteigenden Fluide.

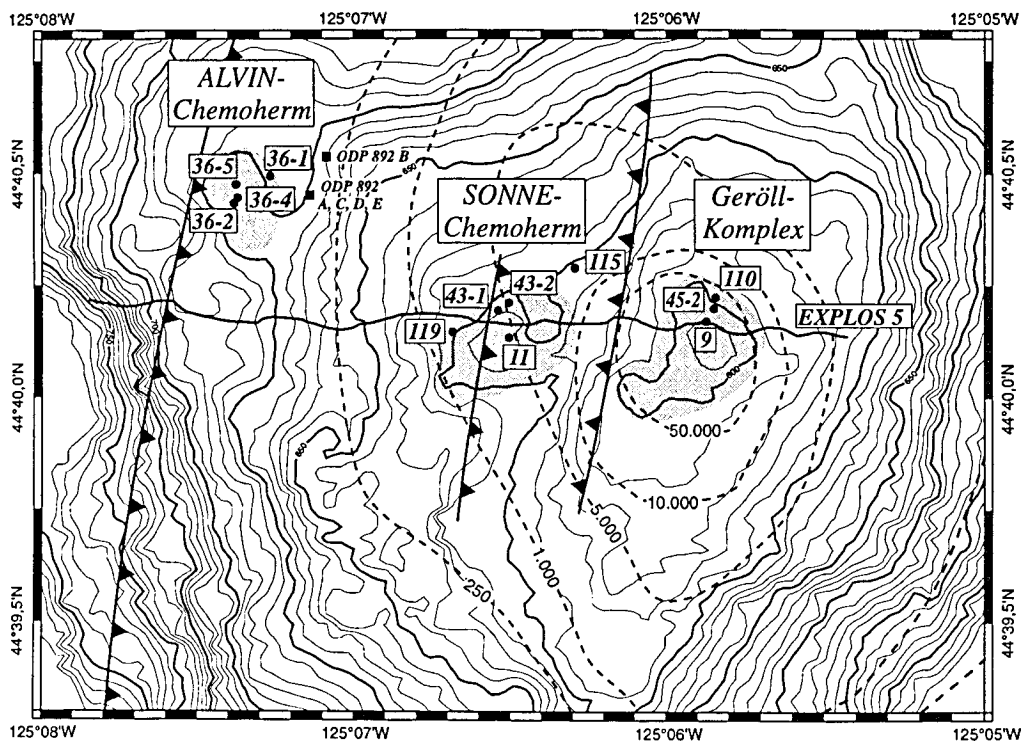
Nicht ganz eindeutig zu klären ist die Genese von unstrukturierten Bereichen, die zwischen Onkoiden und dem Lagenbau auftreten (Tafel V.1 D). Möglich ist eine Zementation vor der Bildung des Lagenbaus, wodurch solche Bereiche als Substrat von Bakterien genutzt werden könnten. Es kann sich auch um eine nach einer Lagenbildung langsam und nicht bakteriell gesteuerten Zementation handeln, die durch einen abgeschwächten Methantransport oder den Umsatz organischer Substanz getrieben wird.

Für die maximal zu erreichende Sedimenttiefe der bakteriell gesteuerten Karbonatpräzipitation ergibt sich durch die notwendigen suboxischen Milieubedingungen methanotropher Bakterien eine endliche Krustendicke oberhalb des vollständig anoxischen Milieus. Demzufolge müssen flächig ausgebreitete Karbonatkrusten als Inkrustationen von Bakterienfilmen entstehen, deren horizontale Ausbreitung durch die Ausmaße des durch Venting beeinflussten Bereiches begrenzt ist.



## 6 *Karbonatgenese in einem durch Methan-Venting und Gashydrate beeinflussten Bildungsmilieu: Arbeitsgebiet CASCADIA (Hydrate Ridge)*

Am Hydrate Ridge, dem zweiten Akkretionsrücken der Oregon Subduktionszone (Abb. 2.11) wurden während der SONNE-Ausfahrten SO109 und SO110 (HERZIG et al., 1997; SUESS & BOHRMANN, 1997) Karbonatpräzipitate geborgen, die sich aufgrund ihrer mineralogischen Zusammensetzung sowie ihrer petrographischen Gefüge und Komposition voneinander unterscheiden. Mineralogische und isotopische Untersuchungen belegen zusammen mit petrographischen Merkmalen unterschiedliche Genese- und Diageneseabläufe und ermöglichen eine Klassifizierung verschiedener Karbonattypen. Ihre Bildung wurde dabei durch aufsteigende methanreiche Fluide und deren Wechselwirkungen mit dem Porenwasser und dem Sediment sowie durch tektonische Prozesse induziert und beeinflusst. Insbesondere die gleichzeitige Beprobung von Karbonaten und damit assoziierten Gashydraten am südlichen Gipfel des Rückens ermöglichte es, einige petrographische Gefüge und Strukturen auf einen direkten Einfluß von Gashydrat zurückzuführen und diese Gesteine als Gashydrat-Karbonate zu interpretieren.



**Abb. 6.1:** Übersichtskarte vom nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge mit den untersuchten Arealen des ALVIN- und SONNE-Chemoherms sowie des Geröll-Komplexes. Über dem Top der beiden östlichen Komplexe wurden in der Wassersäule extrem hohe Methankonzentrationen bis > 60.000 nL/L analysiert (SUESS & BOHRMANN, 1997; SUESS et al., 1997), sie belegen eine aktives Venting an Austrittsstellen, die eindeutig mit Störungen korreliert werden können. Der Kartenausschnitt entspricht dem schwarz umrandeten Bereich in Abb. 2.11.

Am nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge konnten aufgrund von Meeresbodenbeobachtungen (EXPLOS 5) und den sich morphologisch abhebenden Strukturen drei jeweils mehrere 100 m große Areale mit anstehenden Karbonaten sowie isolierten Blöcken gegeneinander abgegrenzt werden. Jeder

dieser Komplexe wurden durch mehrere TV-Greifereinsätze beprobt, wobei der westlichste Komplex schon mit DSRV-ALVIN beobachtet und beprobt wurde (LINKE et al., 1994; SAMPEL & REID, 1998). Dieser Komplex besteht aus karbonatisch zementierten Sedimenten und Breccien, die bereichsweise einen höheren Anteil von Muschelschalen, meist *Calypptogena*, aufweisen. Da diese Muscheln ebenso wie andere höhere Organismen nicht aktiv am Aufbau der Karbonatkomplexe beteiligt sind, ist der Begriff Bioherm hier im karbonatsedimentologischen Sinne nicht korrekt (FÜCHTBAUER, 1988). Es handelt sich 'lediglich' um breccierte und bioturbate Sedimente, deren karbonatische Zementation im oberflächennahen Sedimentbereich auf ein Ausströmen methanhaltiger Vent-Fluide zurückzuführen ist. Daher erscheint es sinnvoll, für solche Karbonatstrukturen im weiteren den Namen CHEMOHERM als klare Abgrenzung zu biologisch induzierten Karbonatkomplexen zu benutzen. Die frühere Bezeichnung 'Bioherm' wird daher nicht mehr verwendet, sondern statt dessen der Name *ALVIN-Chemoherm* benutzt. Ein vergleichbarer Chemoherm-Komplex konnte westlich vom Gipfel in ca. 625 m Wassertiefe erkannt werden und wird im weiteren als *SONNE-Chemoherm* bezeichnet (Abb. 6.1). Das dritte Areal einer bis zu 20 m hohen morphologischen Erhebung bildet den Top des Gipfels in 570 m Wassertiefe und wird im folgenden als *Geröll-Komplex* angesprochen, da die Beobachtungen am Meeresboden einen geröllhaldenähnlichen Eindruck vermittelten.

Zusätzlich erfolgte mit *Station TVG 41* eine weiterer Beprobung an der Ostflanke des nördlichen Gipfels (Abb. 2.11), deren geochemische Untersuchungen zusammen mit den Analysen des ALVIN-Chemoherms dargestellt werden.

Neben den Forschungsarbeiten im nördlichen Gipfelbereich wurde während SO110 (SUESS & BOHRMANN, 1997) der bis dahin visuell noch nicht untersuchte südliche Gipfel des Hydrate Ridge erkundet. Hierbei zeigte sich oberflächlich anstehendes Gashydrat, das gemeinsam mit eng vergesellschafteten Aragonitkrusten und Intraklastbreccien an der *Station TVG 18* geborgen werden konnte (Abb. 2.11).

## 6.1 Beschreibung und Typisierung der Karbonatgesteine am Hydrate Ridge

Ein Ziel der Gesteins-Untersuchungen am Hydrate Ridge war die Typisierung der geborgenen Karbonate, um eine petrographische Charakterisierung der vier Beprobungsareale zu ermöglichen. Für die Beschreibung der häufig brecciierten Karbonatpräzipitate mit Ton- und Karbonatkomponenten als Intraklasten wurde weitgehend die Nomenklatur und Systematik von CAROZZI (1993) benutzt, bei der zwischen Calcimikriten bis Calciruditen sowie Para- und Pseudobreccien unterschieden wird. Die Grenze der Zementkorngrößen zwischen Mikrit und Sparit wurde für die Beschreibung auf 30 µm festgelegt unter Verzicht auf eine mikrosparitische Zwischengröße. Als Färbemethode von Dünnschliffen wurde nach ADAMS et al. (1986; Kap. I.3 im Anhang) verfahren. Insgesamt konnten aus den über 450 kg Probenmaterial drei genetisch verschiedene Gesteinsklassen unterschieden werden, die jeweils durch mehrere petrographisch variierende Typen repräsentiert sind. Ihre morphologischen und petrologischen Charakteristika sind in Tab. VI.1 wiedergegeben.

Tab. VI.1: Petrographische Typisierung der Karbonatgesteine am Hydrat Ridge.

Petrographie	Morphologie	Intergefüge	Typ	Interpretation
<b>Karbonatische-Mudstones:</b> Mikritisch zementiertes tonig-siltiges Sediment				
<b>Mudstone</b> homogen	Block- und scheibenförmig, rundliche Begrenzungen ( <i>Blöcke und Slabs</i> ); glatte Oberfläche; Mn/Fe Überzüge.	<i>Homogen mikritisch</i> ; seltener flaserig eingeregelter wenig verfestigtes Sediment; Slabs zeigen konzentrisch zonierten Aufbau; <i>dolomitisch</i> umkristallisierte; äußere Oxidationssäume (heller).	<b>M-h</b>	Mikritische Karbonatzementation eines wenig oder nicht bewegten silizikl. Sedimentes (Slumpingstrukturen); teilweise konkretionäre Entstehung (zonierte Slabs); sekundär dolomitisch umkristallisiert; durch tekton. Hebung und Erosion an der Meeresbodenoberfläche freigelegt.
<b>Mudstone</b> tektonisiert	Rund-blockig sowie eckig aufgrund sich durchkreuzender Kluftelementen; glatte Oberfläche; Mn/Fe Überzüge.	<i>Homogen mikritisch</i> ; <i>tektonisch zerscher</i> und phacoidisiert; zeigt Übergänge zu einer insitu Breccierung (Scherungsbreccie).	<b>M-tk</b>	Mikritische Karbonatzementation wie <i>M-h</i> ; nach der Verfestigung stark tektonisch beansprucht und zerscher; an der Meeresbodenoberfläche freigelegt wie <i>M-h</i> .
<b>Mudstone</b> bioturbat	Rund-blockig; glatte bis wellige Oberfläche; Mn/Fe Überzüge.	<i>Mikritisch</i> ; <i>destruktiv bioturbat</i> durchwühlt; Bioturbationsspuren grenzen sich dunkel ab.	<b>M-bt</b>	Entstehung wie <i>M-h</i> , vor der relativ gleichmäßigen Zementation wurde das Sediment jedoch stark bioturbat durchwühlt.
<b>Para- und Pseudo-Breccien:</b> Tonlastbreccien und parautochthone diagenetische Internbreccien				
<b>Tonlastbreccie</b> dolomitisch / calcitisch	Rund-blockig bis irregulär; leicht raue Oberfläche.	Ruditische bis arenitisch; <i>oligo- und monomikt</i> Komponentenzusammensetzung aus Ton- und Intraklasten (wenige Extraklasten); matrix- bis klastgestütztes Gefüge; homogen <i>dicht zementiert</i> ; z.T. tektonisch überprägt (Internbreccie).	<b>TB-dc</b>	Halbkonsolidiertes toniges Sediment wird mit wenigen Extraklasten (dicht zementiert) resedimentiert (Slumping); Zementation beginnt in der silizikl. Matrix (Tonklasten z.T. wenig zementiert); sekundäre tektonische Beanspruchung verweist auf eine tiefere Versenkung, durch tekton. Hebung + Erosion an der Meeresbodenoberfläche freigelegt.
<b>Tonlastbreccie</b> aragonitisch porös	Irregulär blockig, raue Oberfläche bildet das Intergefüge ab.	Arenitisch (ruditisch); <i>monomikt</i> ; eckige Tonklasten; vorwiegend klastgestütztes Gefüge; ausschließlich aragonitisch zementiert; sehr geringer silizikl. Matrix-Anteil; cm große Bereiche bestehen zu 100% aus wirt angeordneten <i>spartitischen Aragonitnadeln</i> .	<b>TB-ap</b>	Wenig aufgearbeitetes und schnell resedimentiertes toniges Sediment (wenig aragonitisch zementiert); Tonklasten bilden offene Porenräume, die oberflächennah mit spartitischem Aragonit zementierten.
<b>Internbreccie</b> chemohermypisch porös	Irregulär bis rund-blockig, raue Oberfläche bildet das Intergefüge ab.	Ruditisch (arenitisch); <i>polymikt</i> ; <i>chaotisch</i> angeordnete Komponenten (Bioturbationsspuren, Molluskenschalen, Matrix-identische Intraklasten selten Extraklasten); komponentengestütztes Gefüge; meso- bis megaporen mit aragonitischen Randzementen.	<b>IBC-p</b>	Tektonisch / gravitativ induzierte Transportprozesse von semikonsolidierten / zementierten / bioturbaten Sedimenten in der rauen Morphologie der Chemoherm-Komplexe => parautochthone Breccien mit chaotischem Gefüge. Bildung und Zementation an der Meeresbodenoberfläche.
<b>Internbreccie</b> chemohermypisch dicht	Irregulär bis rund-blockig, raue Oberfläche bildet das Intergefüge ab.	Wie <i>IBC-p</i> ; <i>oligomikt</i> (polymikt); <i>chaotisch</i> angeordnete Komponenten; z.T. sehr homogen oder wolkig zementiert woraus ein Breccien-ähnliches Gefüge resultiert.	<b>IBC-d</b>	Entspricht genetisch IBC-p, deutlich stärker zementiert mit homogenen Matrixbereichen, Zementation in geringer Sedimenttiefe und durch Erosion freigelegt.
<b>Bioturbationsspuren</b> Intraklastbreccie	<i>Figurative</i> Kriech- und Weidespuren sowie Wohn- und Fressbauten.	Arenitische <i>Intraklastbreccie</i> , oligomikt Tonklasten selten kleine Extraklasten, matrixgestützt, mikritisch zementiert, <i>stark glaukonitisch !!</i>	<b>Bt-f</b>	Sedimentäre Verfüllung verschieden erzeugter Bioturbationsspuren, sekundär zementiert. Oberfläche.
<b>Gashydrat-Karbonate:</b> Gashydrat induzierte Porenraumbildung und Breccierung				
lagig irreguläre <b>Porenräume</b>	Irregulär-lagig bis blockig.	Gesteine entsprechen petrographisch einer monomiktischen Tonlastbreccie ähnlich <i>TB-dc</i> ; dicht zementiert; auffallend <i>horizontal ausgelegte Mega-Poren</i> (10 cm) mit irregulären Begrenzungen.	<b>GK-lp</b>	Ausgeprägt horizontal ausgelegte Poren und z.T. lagige Handstücke belegen das Eindringen von Gashydrat-Adern in ein noch unverfestigtes Sediment (hier Intraklastbreccie); eine Zementation um die mit Gashydrat ausgefüllten Bereiche und eine abschließende Gashydratzersetzung schafft offene Porenräume.
<b>Kollapsbreccie</b> mit reine Aragonitlagen	Sehr irregulär; <i>porös</i> ; unregelmäßige Oberfläche bildet das Intergefüge ab.	Ruditisch bis arenitisch; <i>monomikt</i> eckige Intraklasten; klastgestütztes Gefüge; Porenraum bis 35%, mm breite <i>Dolrydale Aragonitzemente</i> und isolierte flächig ausgebildete Aragonitlagen.	<b>GK-BcA</b>	Lagig und adernförmig kristallisierendes Gashydrat bewirkt eine Breccierung von wenig verfestigtem Sediment; Kollabieren des Brecciegefüges bei (teilweiser) Gashydratzersetzung und Zementation mit Aragonit.

Die häufigsten Karbonate entsprechen **Mudstones** (Calcimikrit) dolomitischer Zusammensetzung, die als rundlich-isometrische **Blöcke** und flach-scheibenförmige Gesteine häufig in Feldern am Meeresboden beobachtet wurden. Sie sind zum einen relativ unspezifisch im nördlichen Gipfelbereich anzutreffen, stellen jedoch im Bereich des Geröll-Komplexes die Hauptmasse der Gesteine dar. In Anlehnung an KULM & SUESS (1990) wird die flach-scheibenförmige Formenvariante im weiteren als **Slab** bezeichnet. Innerhalb der Mudstones können homogene Gesteine (**M-h**) von sekundär tektonisch beanspruchten Gesteinen unterschieden werden. Letztere zeigen eine Phacoidisierung und in situ Brecciiierung mit Übergängen zu Scherungsbreccien (**M-tk**). Ein dritter Typ entspricht grundsätzlich den homogenen Mudstones, nur zeigt sich durch dunkle gangartige Verfärbungen im Anschnitt eine zusätzlich destruktiv-bioturbate Durchwühlung des primär unverfestigten Sedimentes (**M-bt**).

Überwiegend an den Chemohermen wurden verschiedene **Para-** und **Pseudo-Breccien** geborgen. Sie sind hier maßgeblich am Aufbau der Karbonat-Komplexe beteiligt. Petrographisch zeigen sich **Tonklastbreccien** (Parabreccien), die ein ruditisches, klastgestütztes Gefüge aufbauen, das dolomitisch zementiert ist (**TB-dc**). Weiterhin treten monomikte Tonklastbreccien auf, deren klastgestütztes Aragonitgefüge ausschließlich mit sparitischem Aragonit zementiert ist und eine hohe interkristalline Porosität aufweist (**TB-ap**). Beide Typen unterscheiden sich deutlich von den parautochthonen **Internbreccien** (Pseudobreccien), die sich als die typischen Chemohermgesteine herausstellten. Ihre chaotisch aufgebaute Internstruktur aus Intraklasten, Bioturbationsspuren, Molluskenschalen und wenigen Extraklasten verweist auf kurze gravitative oder tektonisch induzierte Transportprozesse innerhalb der rauhen Morphologie der Chemoherme. Aufgrund einer verschieden stark ausgebildeten Zementation können sie in einen porösen (**IBc-p**) und einen dichten (**IBc-d**) Typ untergliedert werden. Letzterer läßt z.T. eine wolkige und irregulär erfolgte Zementation erkennen, wodurch die Gesteine von einem diagenetisch bedingten 'Brecciengefüge' überprägt sind. Aufgrund ihrer Entstehung durch parautochthone Umlagerungsprozesse und die unregelmäßig erfolgte Zementation des Sedimentes in Form von klastähnlichen Bereichen werden sie nach CAROZZI (1993) als Pseudobreccien eingestuft.

Indirekt als arenitische Intraklastbreccien anzusprechen sind verfüllte und zementierte **Bioturbationspuren** und -geflechte, die im Gegensatz zum Typ **M-bt** das Abbild von figurativen Kriech- und Weidespuren sowie Wohn- und Freßbauten darstellen (**Bt-f**).

Als besonderer Karbonattyp konnten Gesteine identifiziert werden, bei denen entweder die gesamte Bildung oder nur das Gefüge durch Gashydrate beeinflusst wurden. Insbesondere entsprechen diese **Gashydrat-Karbonate** den ruditischen Breccien von Station TVG 18, deren Genese auf einer Brecciiierung des wenig verfestigten Sediments durch das Eindringen von Gashydratlagen und -adern zurückgeführt werden kann (**GK-BcA**). Als weiterer indirekter Hinweis auf Gashydrat zeigten sich am nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge in einigen Tonklastbreccien ausgelängte irreguläre Poren von mehreren cm Größe, deren Form und schichtige Einregelung identisch ist mit den Gashydratlagen im Sediment von TVG 18 (**GK-lp**).



### 6.1.1 Karbonatische Mudstones

#### *Blöcke und Slabs mit homogener Dolomitmatrix: Typ M-h*

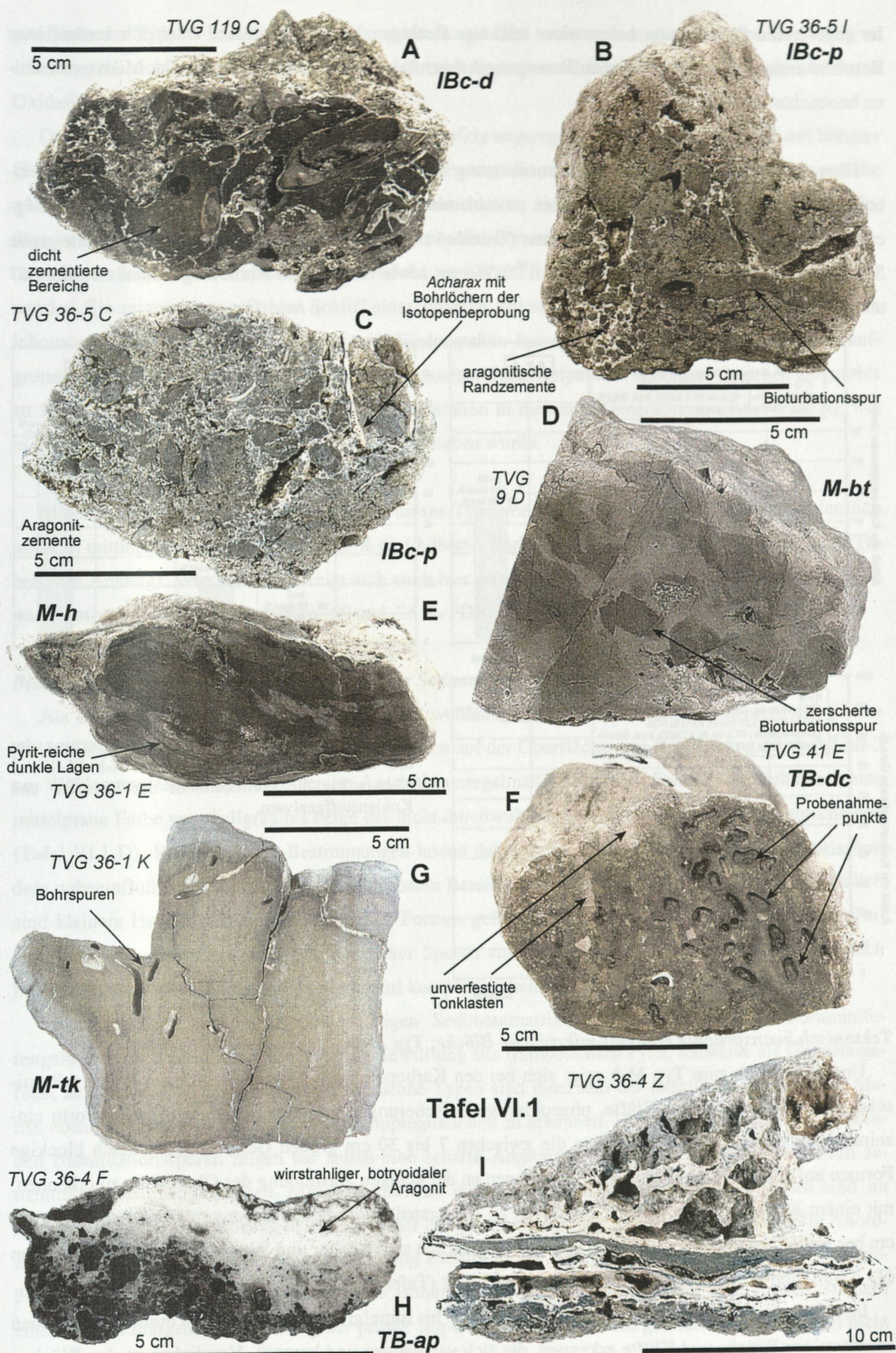
Gesteine dieses Typs können in zwei Formvarianten einer typisch konkretionären Entstehung untergliedert werden. Zum einen sind es rundliche Blöcke mit welliger Oberfläche und vereinzelt Bioturbationsspuren (2 - 4 mm Ø), die sich von flach-brotlaibförmigen bis diskusartig ausgelängten Handstücken mit ausgeprägt glatter Oberfläche unterscheiden (Slabs). Die Größe der Handstücke vom Typ M-h variiert zwischen 4 und ca. 60 cm, wobei die blockigen Gesteine im allgemeinen größer sind als die im Mittel 10 bis 20 cm messenden Slabs. Insbesondere die Blöcke ließen schon bei den Beobachtungen am Meersboden eine unregelmäßig gelbe bis braune Färbung von <1 mm Dicke an der Oberfläche erkennen, die am Handstück häufig nur auf einer Hälfte der Gesteine ausgebildet ist. Nach geochemischen Analysen (EDS; ICP, Tab 1.3 in Kap. I.8 im Anhang) handelt es sich um Fe/Mn-Überzüge in denen zusätzlich P, S und Ti sowie Elemente von Silikatphasen analysiert wurden. Im REM zeigten diese Bereiche keine regelmäßigen Strukturen oder isomorphe Kristallformen, so daß ein amorpher Fe/Mn-Oxy-Hydroxid-Überzug vermutet werden kann.

Im Anschnitt zeigen beide Formvarianten eine überwiegend homogene mikritische Matrix mit hellgrau-beige bis zu dunkelgrau-grünlicher Farbe. Einige Slabs weisen im Anschnitt eine Wachstumszonierung auf, die sich als Abfolge unterschiedlich gefärbter Lagen von mm bis cm Dicke zeigt und parallel zur Außenfläche verläuft. In diesen Gesteinen zeigt sich häufiger eine deutliche Anreicherung von Pyrit entlang der Lagengrenzen, neben einer sonst nestartigen und sprenkeligen Verteilung (Tafel VI. E). Weiter sind schlierige Farbverteilungen und Sedimentfasern von Rutschungsprozessen zu erkennen, die eine Durchbewegung im semikonsolidierten Zustand vor einer anschließenden kompletten Verfestigung belegen (Tafel VI. E). Es bestehen jedoch fließende Übergänge zu tektonisierten Blöcken (*M-tk*), die eine Beanspruchung im rigiden Zustand durch Risse und Klüfte aufzeigen. Fast an allen Handstücken war zumindest bereichsweise auf einer Gesteinshälfte eine hellbeige äußere Zone zu erkennen (< 1 mm bis 3 cm Breite), die durch eine rostbraune Verfärbung von Pyrit-reichen Bereichen auf eine von außen nach innen fortschreitende Oxidation verweist. Mit dieser Oxidationszone ist in einigen Handstücken gleichzeitig eine Dolomitisierung verbunden, die z.B. in Probe A von TVG 110 eine Zunahme im Dolomitgehalt von 25 auf 63 Gew.% ausmacht. Durch die Verteilung der Fe/Mn-Überzüge sind scharfe Grenzen ausgebildet, die dokumentieren, welche Gesteinsseite im reduzierten Sediment eingebettet war (keine Oxidationssäume) und welche Partien in das oxidierende Bodenwasser ragten, in dem sich die Fe/Mn-Überzüge bildeten.

Unter dem Lichtmikroskop zeigt sich eine relativ homogene mikritische Karbonatzementation von tonig bis siltigem Sediment mit wenigen größeren Quarz-, Feldspat- und Hornblende-Körnern sowie einigen Foraminiferenschalen. Wolkige Strukturen deuten auf eine nicht gleichmäßig erfolgte Umkristallisation zu dolomitischen und calcitischen Phasen hin, die als diagenetische Mineralendglieder auch zusammen in einer mikritischen Matrix analysiert wurden.

**Tafel VI.1:** Beispiele verschiedener Karbonattypen des Hydrate Ridge. Erläuterungen siehe Text.







Im angefärbten Schliff kann neben einer teilweise fleckigen Verteilung stärker calcitisch zementierter Bereiche entlang von gelegentlichen Bewegungsbahnen oder Klüften eine dolomitische Mikritzementation beobachtet werden.

Eine mittlere mineralogische Zusammensetzung der Tief-Mg-calcitischen bis dolomitischen Zementationen ist in Abb.6.2 dargestellt, wobei sowohl reine Dolomitgesteine als auch Tief- und Hoch-Mg-calcitisch dominierte Gesteine vorkommen (Tabelle im Anhang). Isotopisch zeigt sich eine sehr große Streuung mit extrem positiven  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sowie recht hohen Karbonatgehalten zwischen 67 und 93  $\text{CaCO}_3$  äqui. Gew. %.

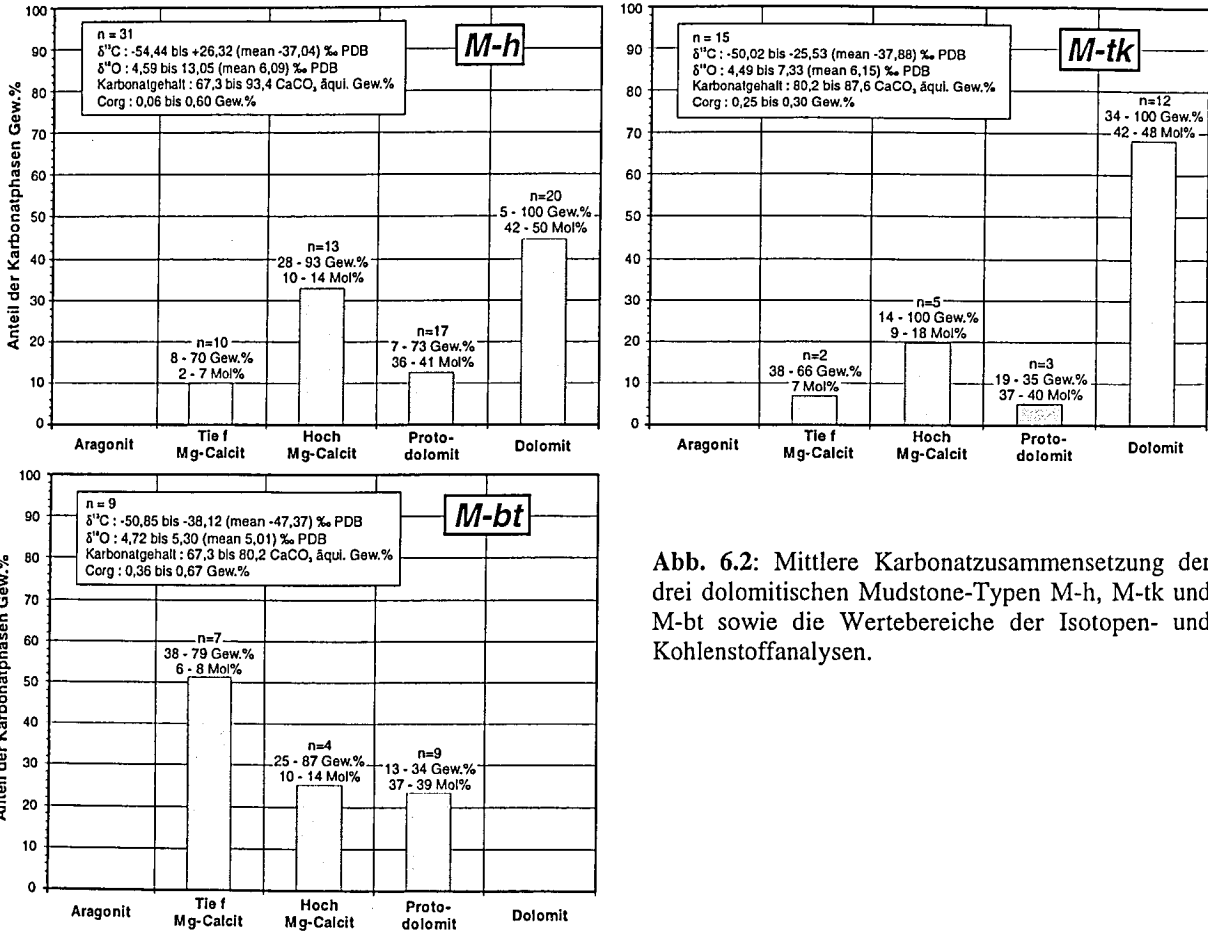


Abb. 6.2: Mittlere Karbonatzusammensetzung der drei dolomitischen Mudstone-Typen M-h, M-tk und M-bt sowie die Wertebereiche der Isotopen- und Kohlenstoffanalysen.

**Tektonisch beanspruchte Dolomit-mikritische Blöcke: Typ M-tk**

Unterschiedlich zum Typ M-h zeigt sich bei den Karbonaten des Typs M-tk eine sekundäre tektonische Beanspruchung durch Klüfte, phacoidartige Zerscherungen und eine schieferig plattige Form einzelner Handstücke. Insgesamt weisen die zwischen 7 bis 30 cm großen Gesteine isometrisch blockige Formen auf. Zum Teil sind zwei Klufrichtungen an der eckigen Ausbildung der Oberfläche zu erkennen, mit einem Kluftabstand von nur 1 bis 2 mm an Fiederspaltens-ähnlichen Bewegungszonen und bis zu 3 cm bei weiter auseinander stehenden Brüchen. Zusätzlich sind Löcher und Spuren bohrender Organismen (2 - 4 mm) und ebenfalls Fe/Mn-Überzüge ausgebildet (Tafel V.1 G).

Im Anschnitt läßt die mikritische Matrix eine hell- bis mittelgraue- Farbe und sich dunkel abhebenden aderförmigen Brüche und Klüfte erkennen, die sich verzweigen und kreuzen. Verglichen zu den Blöcken

und Slabs des Typs M-h ist die Matrix homogener ausgebildet und nur in Ansätzen ist eine Zonierung zu erkennen, die sich in unterschiedlich dunkel gefärbte Lagen einer stärkeren Pyritimpregnation oder durch Oxidationssäume äußert

Die mikritische Matrix läßt im Dünschliff eine wolkig unregelmäßige Verteilung von Partien mit höherer Dichte von tonig-siltigem terrigenem Sediment erkennen, die sich durch ihre Braunfärbung gegen die milchig-beigen Bereiche einer dichteren Karbonatzementation abheben. Dieses fleckige unregelmäßige Gefüge ist auf eine ungleichmäßig erfolgte Zementation des Porenraumes und dolomitische Umkristallisation zurückzuführen, wobei klastähnliche Bereiche im Verlauf der tektonischen Beanspruchung zerschert wurden. Sie zeigen im angefärbten Schliff einen höheren Anteil an Mg-Calcit, der in der übrigen Matrix inhomogen wolkig verteilt ist. Klüfte sowie Fiederspalteln lassen ebenfalls eine bräunliche Farbe aufgrund von Drucklösungen und der Anreicherung toniger Sedimentpartikel erkennen. Daneben zeigen bis zu 3 mm breite Klüfte eine dolomitische Zementation in mehreren Generationen (Tafel VI.2 A), wie es ähnlich auch von SAMPLE & REID (1998) beschrieben wurde.

Mineralogisch grenzen sich die Gesteine dieses Typs von den M-h Gesteinen durch einen deutlich höheren mittleren Dolomitgehalt von 68 % und höheren Karbonatgehalt ab (> 80 Gew.%; Abb. 6.2; Tabelle im Anhang). Wie bei diesen zeigt sich auch hier eine Methanbeeinflussung der Kohlenstoffquelle mit negativen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen -50 und -25 ‰ PDB.

#### ***Blöcke aus destruktiv-bioturbat durchwühltem Sediment: Typ M-bt***

Als Ergebnis einer intensiven Lebenstätigkeit wühlender Organismen lassen die mehrere dm großen meist brotlaibförmigen bis elliptischen Blöcke schon auf der Oberfläche eine Relieferung durch 0,5 bis 3 cm Wühlspuren erkennen. Sie zeigen im Anschnitt unregelmäßige bis ovale Formen, die sich durch eine mittelgraue Farbe vom hellgrau bis beige des nicht durchwühlten Sediments (< 10 Vol.%) unterscheiden (Tafel VI.1 D). Karbonatgehalt-Bestimmungen lassen dabei keine signifikanten Unterschiede zwischen dem unbeeinflussten Sediment und den bioturbaten Bereichen erkennen (Tabelle im Anhang). Zusätzlich sind kleinere Handstücke mit Slab-ähnlichen Formen gefunden worden, die im Anschnitt ein zum Teil mehrfaches Durchwühlen entlang 2 mm dicker Spuren aufweisen. Wie die größeren Blöcke sind auch hier die Bioturbationsspuren und das Sediment komplett zementiert.

Im Dünschliff sind in der tonig-siltigen Sedimentmatrix wenige nicht zerstörte Foraminiferegehäusen zu beobachten, die häufiger eine Füllung aus framboidalem Pyrit, teilweise als Geopetalgefüge, aufweisen. Wie bei den anderen Mudstone-Typen sind innerhalb der mikritisch zementierten Matrix ebenfalls nestartige und disperse Pyritimpregnationen zu erkennen. Die im Anschnitt dunkel wirkenden Bioturbationsspuren zeigen nur selten eine scharfe Abgrenzung zu den gleichmäßig mikritisch zementierten Sedimentbereichen. Makroskopisch zu erkennende Brüche in Form feiner Adern sind im Schliff durch eine Drucklösung belegt, mit einer Anreicherung tonigen Materials. Die linienhafte Anordnung von Pyrit läßt auf eine sekundäre Bildung entlang dieser Brüche und Fluid-Wegsamkeiten schließen. Im angefärbten Dünschliff sind keine isomorphen Dolomitneomorphismen zu erkennen, sondern eine relativ homogene Umwandlung der primär Mg-calcitischen, leicht rot gefärbten Matrix zu den nicht



verfärbten dolomitisch umkristallisierten Bereichen. Deutlicher zeigt sich diese Umwandlung entlang von Bewegungsbahnen und eines mm-breiten Saumes an der Oberfläche der Handstücke, vergleichbar der randlichen Dolomitisierung der Blöcke und Slabs vom Typ *M-h*.

Röntgendiffraktometrisch konnte eine Mischung aus tief und Hoch-Mg-Calcit sowie Protodolomit analysiert werden (Abb. 6.2; Tabelle im Anhang), wobei die relativen Anteile in den verschiedenen Handstücken stark schwanken, aber keine regelmäßige Verteilung zwischen Bioturbationspuren und Sedimentmatrix erkennen lassen. Ihre Karbonat-,  $C_{org}$ - sowie Isotopen-Analysen zeigen keine Abnormalitäten und fügen sich in die methanbeeinflusste Karbonatbildung der meisten übrigen Präzipitationen ein.

### 6.1.2 Tonklast-Breccien (Parabreccien)

#### *Dolomitisch / calcitisch zementierte Tonklast-Breccien: Typ TB-dc*

Gesteine dieses Typs können infolge eines unterschiedlichen Zementationsgrades in zwei Gruppen unterteilt werden, die eine genetische Abfolge darstellen. Während in den geringer zementierten Gesteinen halbverfestigte eckige Tonklasten in einer komplett zementierten Matrix auftreten, zeigt die zweite Gruppe eine vollständige dolomitische Zementation. Gesteine beider Gruppen entsprechen generell einer überwiegend schlecht sortierten oligo- und monomikten Calcirudit-Breccie, deren Intraklasten und Matrix aus dolomitisch und Mg-calcitisch zementiertem tonigem Sediment bestehen. Ihr zunehmender Verfestigungsgrad spiegelt eine fortschreitende Kristallisation und dolomitische Umkristallisation wider und läßt verschiedene Stadien dieses Prozesses in den Handstücken erkennen.

Durchgehend dolomitisierte Handstücke weisen häufig eine glatte Oberfläche auf, vergleichbar mit den ebenfalls dolomitisch zementierten Blöcken vom Typ *M-h*. Ihr internes komponentengestütztes Brecciengefüge aus kantengerundeten grauen Intraklasten (1 - 9 mm) zeigt eine dunklere homogene Mikritmatrix und seltener dunkelbraune ruditische Extraklasten, die ihrerseits teilweise ein arenitisches Brecciengefüge erkennen lassen. Dunkel zementierte Risse verweisen auf eine tektonische Beanspruchung des Extraklast-Brecciengefüges vor ihrer erneuten Aufarbeitung und Sedimentation als Komponenten. Eine weitere tektonische Überprägung deutet sich durch ebenfalls dunkle Brüche, Adern und Fiederspalten für das gesamte Gestein an, wobei einzelne Klasten zerschert wurden (Tafel VI.2 D). Neben diesen oligomikten Gesteinen existieren monomikte ruditische Gefüge, die bis zu 3 cm große kantengerundete Intraklasten aufweisen aber keine sekundäre tektonische Beanspruchung erkennen lassen. Sie entsprechen mit ihrer homogenen mikritischen Dolomitcementation der Klasten und Matrix den vorher beschriebenen Gesteinen.

Durch weniger verfestigte eckige Tonklasten (< 8 mm; < 30 Gew.%  $CaCO_3$  äqui.; Hoch-Mg-Calcit und Dolomit) eines eher calcarenitischen klastgestützten Gefüges unterscheiden sich die nicht komplett zementierten Breccien dieses Typs von den durchgehend zementierten Gesteinen (Tafel VI.1 F). Auf den leicht rauen Oberflächen der rundlich, brotlaibförmigen Handstücke bildet sich das interne Brecciengefüge durch herausragende Tonklasten ab.

An den Klasten selber sind zunehmende Zementationsstadien anhand von dunkler werdenden Farben zu erkennen, wobei aber keine Regelung im Brecciengefüge sichtbar wird. Einige Handstücke zeigen zusätzlich flaserige Auslängungen und Einregelungen z.T. noch unverfestigter Tonklasten infolge sedimentärer Rutschungsprozesse eines semikonsolidierten Matrix- und Klastgefüges. Allgemein deuten die Beobachtungen auf eine Aufarbeitung unterschiedlich stark kompakterter und zementierter Sedimentlagen hin, die lateral oder vertikal nebeneinander vorkamen und durch Sedimentrutschungen und/oder tektonische Bewegungen zerbrochen und miteinander durchmischt abgelagert wurden.

Im Schliff läßt sich in beiden unterschiedlich stark zementierten Gesteinsgruppen eine mikritische teilweise wolkige Kristallisation der tonig-siltigen Sedimentmatrix mit wenigen siltig-sandigen detritischen Körnern erkennen, vergleichbar den Gesteinen vom Typ M-h. Zum Teil zeigt sich ein höherer Anteil an Diatomeenschalen (bis 20 %) neben dispers verteiltem Pyrit (< 5 %), der in einigen Schliffen eine beginnende Oxidation aufweist.

Ein identisches Bild zeigt sich in zementierten Klasten, die durch eine etwas dunklere Farbe eine primär höhere Kompaktion anzeigen. Die weniger verfestigten Tonklasten weisen ebenfalls eine mikritische Zementation eines jedoch noch leicht porösen tonig-siltigen Sedimentes auf. Bewegungsbahnen in Form von Brüchen und Adern sind wie bei den Gesteinen vom Typ M-tk überwiegend durch mikritischen Dolomit verfüllt und grenzen sich im angefärbten Schliff durch eine hellere Farbe gegen die Mg-calcitische rötliche Matrix ab. Einige zerscherzte Extraklasten lassen zudem eine sparitische Dolomitcementation erkennen (Tafel VI.2 D).

Abb. 6.3 gibt eine Zusammenfassung der mineralogischen sowie isotopischen und geochemischen Analysen, wobei reine Tief-Mg-Calcitische Gesteine (3 - 8 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) nur an Station 41 analysiert wurden und den genetisch jüngeren Breccien mit halbverfestigten Tonklasten entsprechen.

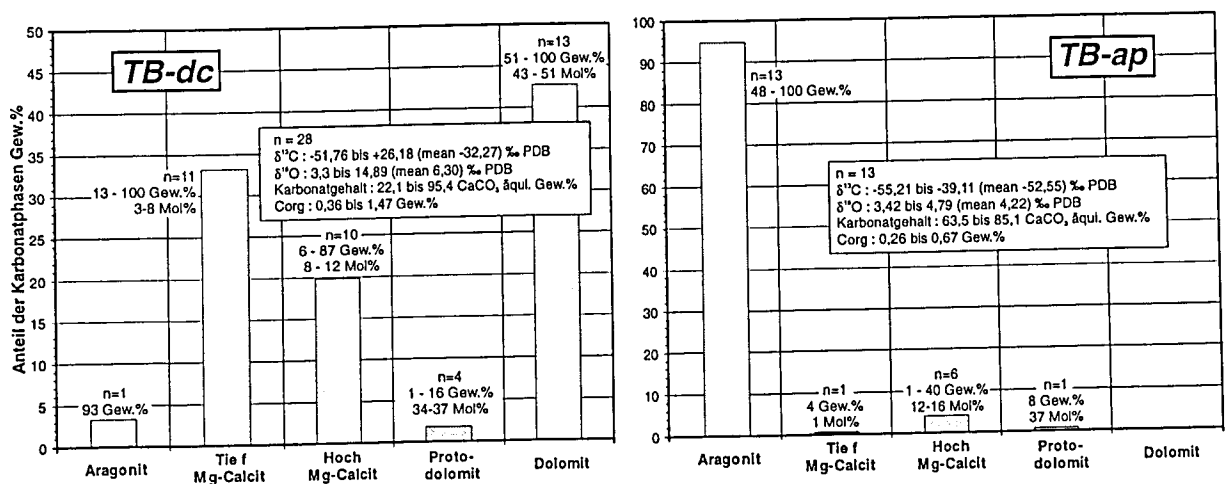
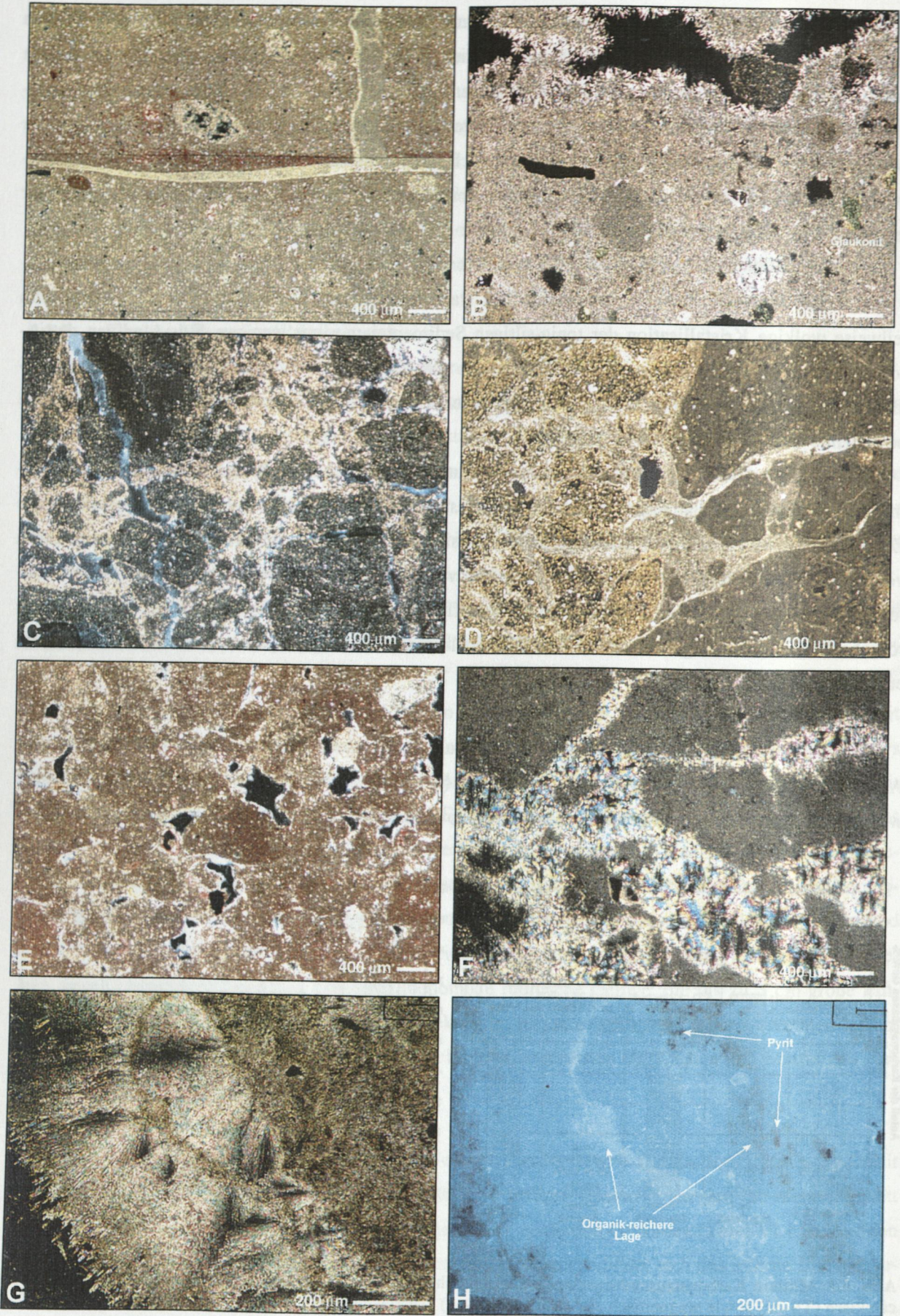


Abb. 6.3: Mittlere Karbonatzusammensetzung sowie geochemische und isotopische Analysedaten der dolomitisch / calcitisch (TB-dc) sowie aragonitisch zementierten (TB-ap) Tonklastbreccien.





Tafel VI.2



Als Besonderheit wurde an Station TVG 36-2 ein Handstück (Probe L; 7 cm groß) mit mehreren bis 3 cm großen eckigen Extraklasten dunkelbrauner Farbe in einer sedimentfreien sparitischen Dolomitmatrix gefunden. Entweder als Ergebnis einer diagenetischen Umkristallisation zu Dolomit oder als primäre Bildung zeigen sich irreguläre Poren (ca. 15 Vol.%), die mit einer öligen und nach Petroleum riechenden bräunlichen Flüssigkeit gefüllt waren und diesem Bereich eine hellbraune Färbung gab. GC-MS Untersuchungen der Kohlenwasserstofffraktion ließen eine bakteriell extrem abgebaute organische Substanz ohne weiter definierbare organische Verbindungen erkennen ('Unresolved Complex Mixture'; pers. Mitt. M. ELVERT).

#### ***Aragonitisch zementierte, poröse Tonklast-Breccien: Typ TB-ap***

In Handstücken dieses Typs grenzt sich eine homogene hellgraue mikritische Matrix gegen halbverfestigte eckige Tonklasten (1 - 10 mm) mittelgrauer Farbe ab, die meist ein matrixgestütztes Gefüge aufbauen. Es zeigen sich jedoch Übergänge zu klastdominierten Gefügen, so daß Gesteine dieses Typs als monomikte matrix- bis klastgestützte Calciruditbreccien mit calcisiltitischer Grundmasse anzusprechen sind. Die Größe der Handstücke variiert zwischen 4 und 20 cm, mit blockähnlicher Form und irregulärer kleinreliefierter Oberfläche, die das interne Brecciengefüge aus Tonklasten erkennen läßt. Auffällig sind in einigen Handstücken cm-große weiße Bereiche, die am Rand von Tonklastbereichen eine sedimentfreie Aragonitzementation aufweisen (Tafel VI.1 H). An diesen Handstücken wird die generell geringe Dichte dieses Karbontyps besonders deutlich, die auf ein wenig kompaktiertes Sediment und eine poröse Aragonitzementation zurückzuführen ist.

Im Schliff zeigt sich eine Matrix aus unregelmäßig kristallisierten sparitischen Aragonitnadeln mit weniger als ca. 35 % Sedimentanteil, wobei die Tonklasten selber nicht zementiert sind (Tafel VI.2 C). Reine Aragonitbereiche lassen ein Geflecht aus unregelmäßig zueinander kristallisierten Aragonitbotryoiden erkennen, die aus wenigen idiomorphen Nadeln aufgebaut sind (10 - 40 µm breit und bis zu 1 mm lang). Da kein Sediment innerhalb dieser Bereiche zu erkennen ist, kann eine Bildung in offenen Porenräumen oder an der Sedimentoberfläche angenommen werden. Möglicherweise bewirkte das nadelige Botryoidwachstum selbst ein Auseinanderdrücken oberflächennaher sehr wasserhaltiger Sedimente, was ihre unregelmäßige Anordnung erklärte.

Alle Handstücke des Typs TB-ap sind durch einen sehr hohen Aragonitanteil bei moderatem bis hohem Karbonatgehalt charakterisiert (Abb. 6.3). Neben Aragonit wurde untergeordnet Hoch-Mg-Calcit gefunden, dessen Anteil nur in einem Handstück 40 Gew.% erreichte und einen Übergang zu den dicht zementierten Tonklast-Breccien vom Typ TB-dc darstellt. Mit gleichbleibend negativen, von Methan abzuleitenden  $\delta^{13}\text{C}$ - und 'normalen'  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sind die Isotopenanalysen der aragonitisch zementierten Tonklast-Breccien wenig auffällig.

**Tafel VI.2:** Dünnschliffbilder verschiedener Karbontypen. A bis G gekreuzt polarisiertes Licht; H mit UV-Licht. Erläuterungen siehe Text.

**Probe Z von TVG 36-4**

In TV-Greifer 36-4 fiel als Besonderheit ein ca. 30 cm großes Handstück auf, das einen asymmetrischen Aufbau mit einer irregulären und ausgesprochen porösen oberen und einer lagigen unteren Hälfte aufweist. Die obere Hälfte ist aus einem 'wabenartigen' Geflecht von horizontal und vertikal kristallisierten 'Wänden' aus gelbem Aragonit aufgebaut (2 bis 10 mm), mit einem Anteil sehr irregulärer Poren von ca. 50 % (Tafel VI.1 I). Die einzelnen Wände bestehen ihrerseits aus mehreren botryoidalen Aragonitlagen von 0,3 bis 1 mm Dicke, die sich z.T. durch dunklere, sehr dünne Zwischenlagen gegeneinander abgrenzen. Vermutlich handelt es sich dabei um die gleichen braunen Überzüge, die auf der leicht rauhen Oberfläche der Wände zusammen mit konzentrischen Anschnitten von Botryoiden zu erkennen sind. Als wichtiges Indiz für den Bildungsort zeigen sich mehrere hellgraue Sedimentlagen mit kleinen Tonklasten (< 0,5 mm), die in eine Abfolge horizontal kristallisierter Aragonitlagen zwischengeschaltet sind.

Die andere Hälfte zeigt dagegen ein deutlich lagiges aber ebenfalls poröses Gefüge. Aufgebaut ist es aus zwei Aragonitbereichen, von denen einer als ca. 5 mm dicke Zone die Basis der irregulär porösen Oberhälfte bildet. Der zweite wellige und poröse Aragonitbereich (< 3 cm mächtig) ist dabei zwischen einer aragonitisch zementierten hellgrauen tonig-siltigen Sedimentlage (0,5 bis 1 cm; bis 4 Gew.% Hoch-Mg-Calcit mit 13 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) und einer äußeren arenitischen Tonklastbreccie eingeschaltet (Tafel VI.1 I). Diese bildet die Gegenseite zum porösen irregulären Aragonitbereich und läßt auf der relativ ebenen Unterseite des Handstücks eine rauhe Oberfläche als Abbild des Brecciengefüges erkennen. Auch in der unteren Gesteinshälfte sind die Aragonitbereiche aus mehreren 0,5 bis 3 mm dünnen Einzellagen aufgebaut und lassen z.T. sehr feine dunkle Zwischenbänder erkennen. Andere Lagen weisen dagegen eine zu beiden Seiten erfolgte Kristallisation der Nadeln in einen freien Porenraum auf, ausgehend von einem zentralen, dunkleren Bereich. Die ebenfalls ausgelängten, aber irregulären Megaporenräume (1 bis 10 mm hoch, bis 2 cm lang) lassen eine allmählich fortschreitende Zementation ausgehend von den Rändern erkennen, mit der gleichen dünnlagigen Ausbildung wie in den horizontalen Lagen.

Die Genese dieses Handstücks kann nicht eindeutig geklärt werden. Sie scheint zum einen durch eine Aragonitbildung im Bodenwasser oder durch ein lagiges Eindringen von Gashydrat und einer direkt damit vergesellschafteten Kristallisation von Aragonit beeinflusst worden zu sein. Aufgrund der Aragonitdominanz und der gemeinsamen Fundlokation mit Gesteinen vom Typ TB-ap wird es ebenfalls diesem Typ zugeordnet.

**6.1.3 Internbreccien als typische Chemoherm-Gesteine (Pseudobreccien)*****Locker zementierte, poröse Internbreccien: Typ IBC-p***

Im Vergleich zu den Parabreccien vom Typ TB-dc zeichnen sich die locker zementierten polymikten Pseudobreccien durch größere Intraklasten von meist über 1 cm Durchmesser und bis zu 10 cm langen zementierten Bioturbationsspuren aus (Tafel VI.1 B). Sie bauen ein klastgestütztes, calciruditisch bis calcarenitisches Gefüge aus wenigen dunklen, gerundeten ruditischen Extraklasten (< 5 %) sowie Schalen von *Calypptogena*, *Acharax* und weiteren Mollusken auf (Tafel VI.1 C). Die Anordnung der Komponenten zueinander läßt im Anschnitt keine Einregelungen oder gleichmäßige Verteilung erkennen. Dies spiegelt sich auch in der äußeren Gesteinsform wider, deren übergeordnet rundlich blockige Gestalt



durch ein irreguläres, mehrere cm hohes Relief überprägt ist. Die Oberfläche selber ist dagegen relativ glatt und läßt an den Rändern primärer Poren des internen Brecciengefüges gelblich-weiße botryoidale Aragonitzemente erkennen, die z.T. auch als dünne Zemente ( $< 1$  mm) auf der Gesteinsoberfläche kristallisierten. Daneben zeigt sich in Vertiefungen unverfestigtes Sediment einer Tonklast-Breccie, was auf eine Umlagerung dieser Handstücke in den morphologisch sehr rauhen Chemoherm-Komplexen und/oder auf eine sekundäre Überschüttung zurückzuführen ist.

Mit  $> 70$  % sind die Gesteine weitgehend aus Intraklasten aufgebaut, deren calcarenitisch klastgestütztes Interngefüge identisch ist mit der sie umgebenden Matrix. Diese besteht aus Tonklasten ( $0,2 - 1$  cm  $\varnothing$ ) und Glaukonitkörnern (ca. 5 %;  $< 1$  mm  $\varnothing$ ) in einer terrigenen tonig-siltigen Grundmasse, die überwiegend aragonitisch sowie Hoch-Mg-Calcitisch zementiert ist (Karbonatgehalt  $> 60$  CaCO<sub>3</sub> äquiv. Gew.%). Der Bioklastanteil beträgt meist unter 5 %, kann in einigen Handstücken aber auch bis zu 15 % ausmachen. Im Anschnitt zeigen die rundlichen Intraklasten eine unterschiedlich dichte Zementation, in deren Verlauf ihre Farbe von hellgrau nach dunkelgrau wechselt und sich gegen die beige-hellgraue und ins grünliche übergehende Matrix z.T. nur gering abgrenzt. Überprägt werden diese Unterschiede durch eine spätere, nicht gleichmäßig erfolgte Zementation des gesamten Gefüges, wodurch dichtere irreguläre Bereiche entstehen, die den Gesteinen im Anschnitt zusätzlich ein brecciöses Aussehen verleihen. Häufiger sind in diesen Bereichen weiße Aragonitsäume ( $< 0,5$  mm) zu erkennen, die den Porenraum um arenitische Klasten netzartig ausfüllen (Tafel VI.1 B). Neben verfüllten Porenbereichen zeigt sich zwischen den arenitischen Sedimentklasten ( $< 1$  mm) ein Mesoporenraum (0,1 bis 2 mm), der meist über 5 % ausmacht und bis auf 10 % ansteigen kann.

Einige Gesteine dieses Typs, mit einer deutlich kleineren Komponentengröße eines homogenen matrixgestützten Calcarenitgefüges, lassen infolge der Aragonitzementation eine hellgraue bis weißliche Farbe erkennen, die sich von der Matrix- und Intraklastfarbe der ruditischen Breccien unterscheidet.

Im Schliff zeigen sich neben der mikritisch zementierten Matrix recht unterschiedlich aufgebaute Tonklasten, die u.a. eine homogene sparitische Aragonitzementation einer überwiegend tonigen Sedimentmatrix aufweisen. Die wirre, unregelmäßige Anordnung der Nadeln belegt eine Kristallisation in einem wenig kompaktierten Sediment. Andere Klasten sind ihrerseits aus homogenen Tonklasten ( $< 1$  mm) eines komponentengestützten Gefüges aufgebaut und zeigen eine Matrix aus gering aragonitisch zementiertem Sediment. Weiter können foraminiferenreiche Klasten (10 - 20 %) mit einer auch im Hellfeld sehr dunklen, homogenen Matrix unterschieden werden, die gleichzeitig einen hohen Anteil an Glaukonitkörnern aufweisen (bis 15 %). Alle Klasten weisen eine mehr oder weniger gleichmäßige disperse Imprägnation mit Pyrit auf ( $\sim 1$  %), die in nestartigen Anhäufungen oder als Füllungen von Foraminifera in allen Schliffen zu beobachten waren.

Die sich makroskopisch andeutende Dominanz von Aragonit bestätigt sich bei den mineralogischen Untersuchungen mit einem mittleren Anteil von 65 Gew.%, neben Hoch-Mg-Calcit mit etwas über 25 Gew.% (Abb. 6.4; Tabelle im Anhang). Isotopisch verweisen die analysierten Proben auf biogenes Methan als Kohlenstoffquelle der im Sediment präzipitierten Karbonatminerale.

**Dicht zementierte Internbreccien: Typ IBC-d**

Gesteine dieses Typs entsprechen in ihrer äußeren irregulären Form häufig den oben beschriebenen weniger zementierten chemohermtypischen Internbreccien vom Typ IBC-p. Sie zeigen auch im Anschnitt ein chaotisch sortiertes Gefüge, das kompositionell und strukturell mit diesen Gesteinen identisch ist. Im Gegensatz weisen sie jedoch eine häufig lagig zonierte Kristallisation ehemals offener Porenräume mit botryoidalem Aragonitzementen auf (Tafel VI.1 A). Auf der leicht rauhen Gesteinsoberfläche zeichnet sich dies durch ein weißes Netzwerk aus schmalen Adern (< 1 mm) um arenitische Klasten sowie durch breitere Bänder (bis zu 7 mm) ab. Trotz der stärkeren Zementation sind offene Poren vorhanden (1 bis 5 mm), die mit hellen aragonitischen Randzementen zwischen Klasten auftreten. Abgrenzungen zwischen den früher verfestigten Intraklasten und der immer noch leicht porösen Matrix sind an geringen Farbunterschieden der insgesamt grauen bis dunkelgrauen Gesteine auszumachen. Daneben existieren Bereiche, in denen diese Abgrenzungen durch die fortgeschrittene Zementation nicht mehr möglich sind. Genetisch entsprechen sie den locker zementierten Chemoherm-Breccien mit einer fortgeschritteneren Zementation, was sich im Schliff durch eine dichtere, sparitische Aragonitzementation der terrigenen Sedimentmatrix widerspiegelt.

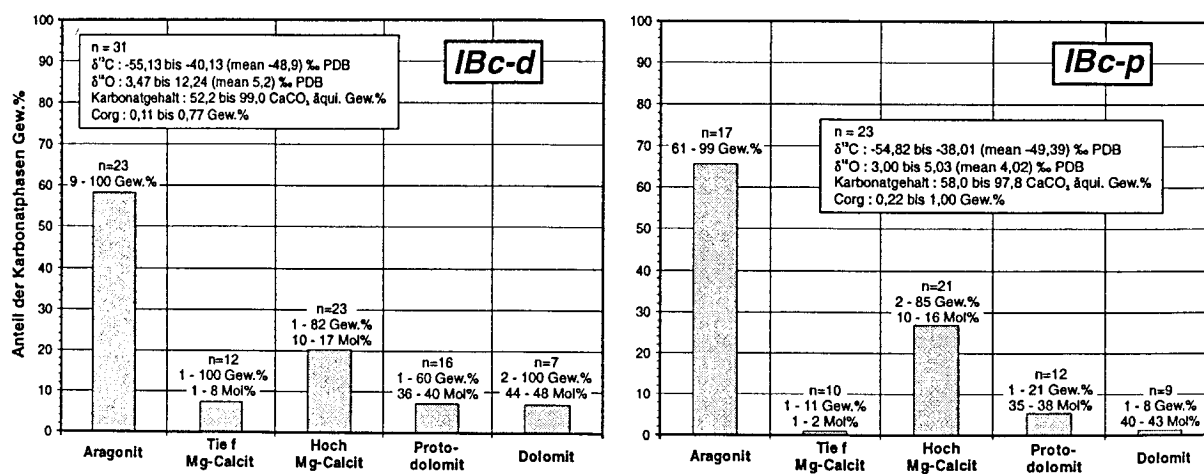


Abb. 6.4: Karbonatmineralogie und geochemische / isotopische Eckdaten der Internbreccien IBC-d und IBC-p.

Neben diesen Gesteinen, die trotz einer fast vollständigen Zementation verschiedene Klasten erkennen lassen, zeigen andere ein weniger ausgeprägtes Brecciengefüge, in dem nur einige Muschelschalen als Bioklasten (< 5 %), sehr wenige gerundete Extraklasten (max. 1 cm, < 5 %) sowie Tonklasten (bis 1,5 cm, < 10 %) in einer sonst homogenen Mikritmatrix zu schwimmen scheinen. Ihre äußere Gestalt zeigt brotlaibförmige bis rundliche Formen mit einer leicht rauhen Oberfläche und grenzt sie hierdurch gegen die Gesteine der oben beschriebenen klastreichen Chemoherm-Breccien ab. Die mikritische Matrix läßt im Anschnitt eine ungleichmäßige Zementation mit unregelmäßigen Verfärbungen erkennen, die von dunkelgrau bis grünlich grau reicht (Tafel VI.1 A). Nur wenige (< 5 %) Aragonitsäume in Poren (< 1 mm) sind sichtbar. Aufgrund dieser Verfärbungen und der Abgrenzung von cm-großen Bereichen durch Poren und Brüche entsteht ein diagentisch bedingtes brecciöses Aussehen, das zusammen mit den Bioklasten



als signifikanter Hinweis auf eine Chemohermherkunft anzusehen ist. Im Schliff zeigen die dichten Matrixbereiche im Gegensatz zu den klastreichen Gesteinen eine sehr dichte mikritisch Aragonitzementation von terrigenem Sediment mit tonig-siltigen Korngrößen und vereinzelt größeren Quarz- und Feldspatkörnern. Die nicht zerbrochenen, unregelmäßig verteilten Muschelschalen weisen nur sehr geringe randliche Mikritisierung ohne Anzeichen weiterer Umkristallisationen auf.

Mineralogisch unterscheidet sich dieser Gesteinstyp wenig von den weniger dicht zementierten Chemoherm-Breccien des Typs IBC-p. Der zu Gunsten von Tief-Mg-Calcit sowie Dolomit etwas geringere Anteil an Aragonit- und Hoch-Mg-Calcit verweist auf eine fortgeschrittene Umkristallisation zu stabileren Karbonatphasen (Abb. 6.4; Tabelle im Anhang). Isotopisch auffällig sind zwei  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Proben 36-1 Q (96 % Aragonit) und 36-1 S (82 % Hoch-Mg-Calcit, 18 % Protodolomit) mit einer sehr großen  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung (+11,05 und +12,24 ‰ PDB), wie sie auch an drei weiteren Proben des ALVIN-Chemoherms analysiert wurden (Typ M-h; TB-dc).

#### 6.1.4 Figurative Bioturbationsspuren

Bei den Spurenfossilien (Bt-f) können isolierte, solitäre Kriechspuren von einzelnen, spreitenartigen Freßbauten und Geflechten von Wohn- und Freßbauten unterschieden werden. Letztere deuten einen Übergang zum Typ M-bt an, grenzen sich aber durch das Fehlen eines ebenfalls zementierten Matrixsedimentes von diesem ab.

Eindeutig als **Kriechspuren** (Repichnia) zu identifizieren sind Spuren, deren langgestreckte bis schlangenförmige äußere Gestalt im Querschnitt eine kanuähnliche Form zeigt. Ihre Größe variiert im Durchmesser von 1,5 bis zu 5 cm, wobei die größeren einen eher flachen, schüsselartigen Querschnitt erkennen lassen. Ihre Länge reicht im Handstück von 5 bis 20 cm, was wenig über ihre primäre Länge aussagt, da sie bei der Probennahme und bei Sedimentumlagerungen leicht zerbrechen. Sie bestehen aus einer matrixgestützten calciarenitischen Breccie mit kantengerundeten Tonklasten (1 bis 6 mm; < 15 %) sowie siltig bis sandigen terrigenen Komponenten und einem Porenanteil von ca. 2 - 5 %. Die Tonklasten sind im Unterschied zur aragonitisch verfestigten tonigen Sedimentmatrix durch Mg-Calcit und Dolomit zementiert.

Ihre Entstehung beruht auf der Verfüllung einer bioturbat erzeugten Negativform und einer selektiven Zementation aufgrund chemischer oder permeabilitätsbedingter Unterschiede der feinkörnigen tonklasthaltigen Sedimentmatrix zum umgebenden Sediment, wobei eine stärkere Setzung im Mittelteil zu einer flachen Eindellung der ehemals horizontalen Oberseite führt. Die unterschiedliche Ausgestaltung von schmalen/langen und kurzen/breiten Formen zeigt, daß mindestens zwei unterschiedliche Organismengruppen für ihre Entstehung verantwortlich sind. Generell werden Kriechspuren durch vagiles Benthos verursacht und sind dadurch Fazies-untypisch.

Die **verzweigten Wohn- und Freßbauten** (Dom- und Fodinichnia) lassen horizontale bis vertikale Grabrichtungen erkennen, wodurch die z.T. krustenähnlichen Gesteine (5 bis 60 cm) sehr irreguläre For-

men zeigen. Ihre Farbe zwischen mittelgrau und dunkelgrau verweist mit einem dunkelgrünen Unterton auf den hohen Glaukonitgehalt von bis zu 10 %. Im Querschnitt einzelner Grabgänge sind rundlich ovale bis kanuartige Formen sowie schüsselförmige Spreitenbauten zu erkennen, die typischerweise einen Durchmesser von 2 bis 5 cm und Längen zwischen 3 und 25 cm aufweisen. Ihre relativ homogene mikritische Matrix läßt als Komponenten nur wenige sandgroße detritische Körner neben unregelmäßig verteilt Glaukonit (0,5 bis 2 mm) erkennen.

Im Dünnschliff zeigen die Glaukonitkörner das typische aggregierte Erscheinungsbild hellgrüner bis fast schwarz wirkender runder Körner, die in einer tonigen Sedimentmatrix mit wenigen siltig-sandigen Quarz- und Feldspatkörnern (< 10 %) schwimmen. Als zementierende Karbonatphase wurde Mg-Calcit und Protodolomit analysiert. Ebenfalls glaukonitische Spreitenbauten der Station TVG 11 sind dagegen zu über 90 % aragonitisch zementiert mit z.T. botryoidaler Ausbildung (Tafel VI.2 B). Dieser hohe Aragonitgehalt spiegelt sich auch in Abb. 6.5 wieder, in der die Karbonatmineralogie der solitären und verzweigten Bioturbationsspuren vom Typ Bt-f zusammengefaßt ist.

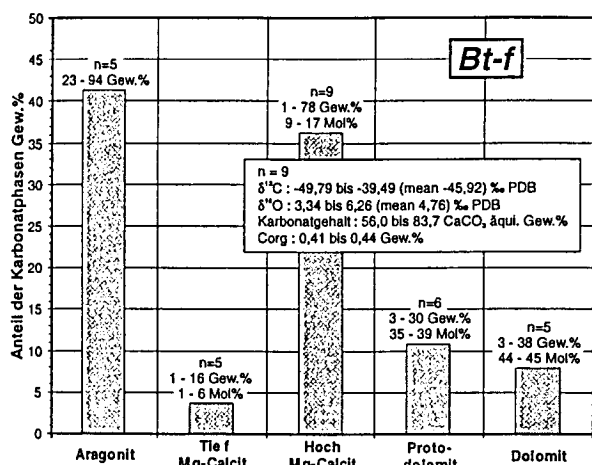


Abb. 6.5: Durchschnittliche mineralogische Zusammensetzung der figurativen Bioturbationsspuren, mit ihren Isotopen- und Kohlenstoff-Analysen.

### 6.1.5 Brecciierte und lagig-poröse Gashydrat-Karbonate

#### *Gesteine mit Gashydrat-induziertem Lagen- und Porenraumgefüge: Typ GK-lp*

Kompositionell unterscheiden sich die geborgenen Gesteine dieses Typs nicht wesentlich von den dichtzementierten Tonklast-Breccien (TB-dc) und bestehen aus einem matrixgestützten Gefüge mit eckig bis kantengerundeten unverfestigten Tonklasten, die im Mittel einen kleineren Durchmesser aufweisen (0,5 - 6 mm). Selten sind dunklere dolomitisch zementierte Extraklasten vertreten (< 3 %; < 1 cm), deren gerundete Formen auf einen längeren oder häufiger resedimentierten Ablagerungsprozeß verweisen. Ihre Gestalt unterscheidet sich vom Typ TB-dc durch eine auffallend lagige Ausbildung mit einer sehr unregelmäßigen rauhen Oberfläche. Das entscheidende Merkmal zur Abgrenzung und Klassifizierung als Gashydrat-Karbonat zeigt sich im Anschnitt durch cm-große Porenräume (bis 12 x 2 cm), die auffällig horizontal ausgelängt sind, mit irregulären Formen und Verzweigungen (Tafel VI.3 F). Sie lassen keine Randzemente erkennen und sind z.T. mit unverfestigtem karbonatfreiem Sediment verfüllt. Umgeben sind die Megaporen von teilweise lagigen Sedimentbereichen und grenzen sich horizontal durch irreguläre schmale (< 3 mm) zementierte Partien ab (Tafel VI.3 F). Die Größe und Anordnung der Poren ohne

eine sichtbare Anlösung von Klastpartikeln an den Porenrändern verweist auf eine Zementation des calciarenitischen Brecciengefüges, nachdem die Porenräume gebildet worden waren und eine Zementation des ausfüllenden Sedimentes durch andere Prozesse verhindert wurde.

Mineralogisch bestehen die zementierenden Karbonatphasen der drei Handstücke dieses Typs aus Aragonit mit bis zu 27 Gew.% Hoch-Mg-Calcit (16 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) oder aus einer Mischung von Hoch-Mg-Calcit und untergeordnet Protodolomit (bis 15 Gew.%; 34 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ). Ihre Isotopenwerte schwanken zwischen 3,16 und 4,42 ‰ PDB im  $\delta^{18}\text{O}$  und von -52,96 bis -54,38 ‰ PDB im  $\delta^{13}\text{C}$ , wodurch sie sich nicht von den übrigen Gesteinen der Station TVG 11 unterscheiden.

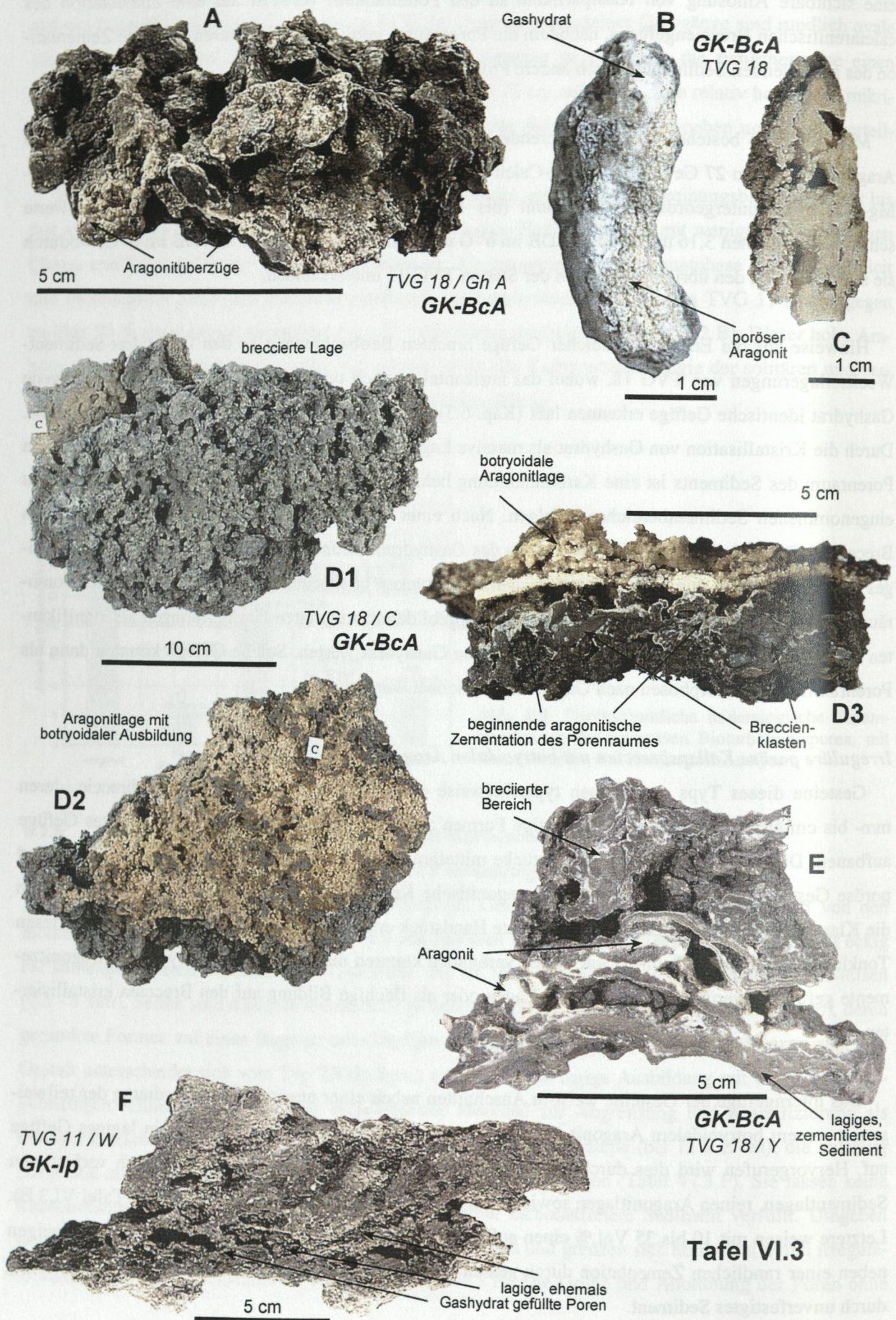
Hinweise auf die Entstehung solcher Gefüge brachten Beobachtungen an den Gashydrat-Sediment-Wechselagerungen von TVG 18, wobei das horizontal in noch unverfestigtes Sediment eingedrungene Gashydrat identische Gefüge erkennen läßt (Kap. 6.3), wie sie der hier vorliegende Porenraum aufweist. Durch die Kristallisation von Gashydrat als massive Lagen oder disperse Zementation im intergranularen Porenraum des Sediments ist eine Karbonatbildung behindert und kann nur in den nicht von Gashydrat eingenommenen Sedimentbereichen erfolgen. Nach einer Karbonatpräzipitation und Verfestigung des Brecciengefüges bleiben nach der Zersetzung des Gashydrats offene Porenräume oder sehr wasserhaltiges Sediment zurück, wie es in den geborgenen Handstücken beobachtet wurde. Man kann daher Porenräume in Form von typischerweise oberflächennah gebildeten irregulären Gashydratlagen als signifikanten Hinweis auf das 'ehemalige' Vorhandensein von Gashydrat werten. Solche Gefüge könnten dann als Porenraum-Pseudomorphosen nach Gashydrat bezeichnet werden.

#### ***Irreguläre poröse Kollapsbreccien mit botryoidalen Aragonitlagen: Typ GK-BcA***

Gesteine dieses Typs entsprechen typischerweise einer ruditischen Intra- / Tonklastbreccie, deren mm- bis cm-große Klasten splitterig kantige Formen aufweisen und ein komponentengestütztes Gefüge aufbauen. Die 5 bis 20 cm großen Handstücke mittelgrauer Farbe zeigen dabei eine sehr irreguläre und poröse Gestalt und lassen zusätzlich eine aragonitische Kristallisation von weniger als 1 mm Dicke um die Klasten sowie als Überzug um das gesamte Handstück erkennen (Tafel VI.3 A und E). Neben diesen Tonklastbreccien und z.T. direkt mit diesen verbunden konnten mm-dicke gelbe botryoidale Aragonitemente gefunden werden, die als isolierte Lagen oder als flächige Bildung auf den Breccien kristallisierten.

Das Interngefüge der Gesteine weist in Anschnitten neben einer unregelmäßigen Anordnung der teilweise mit reinem botryoidalem Aragonit (0,5 bis 5 mm) zementierten Klasten häufiger ein lagiges Gefüge auf. Hervorgerufen wird dies durch einen Wechsel aus brecciierten Bereichen, mikritisch verfestigten Sedimentlagen, reinen Aragonitlagen sowie offenen, irregulär ausgebildeten Porenräumen (Tafel VI.3 E). Letztere weisen mit 10 bis 35 Vol.% einen auffallend hohen Anteil am Gesteinsvolumen auf und zeigen neben einer randlichen Zementation durch gelben botryoidalen Aragonit eine bereichsweise Verfüllung durch unverfestigtes Sediment.





**Tafel VI.3**



Vermutlich können offene Porenräume daher z.T. auf ein Auswaschen der unverfestigten Sedimentmatrix bei der Probenbearbeitung zurückgeführt werden. Dennoch scheint ein primär nicht sedimentgefüllter Porenraum von mind. 5 Vol.% als sehr wahrscheinlich.

Nicht beeinflusst von der unebenen Morphologie des Brecciengefüges zeigt sich in Probe C (Tafel VI.3 D1 bis D3) von TVG 18 eine bis zu 7 mm dicke, relativ ebene Aragonitlage, die anscheinend frei in einem offenen Hohlraum kristallisierte und von den unterlagernden Klasten durch einen offenen Porenraum getrennt ist (Tafel VI.3 D3). Eine identische Aragonitlage wurde auch als isoliertes Handstück geborgen und belegt eine Bildung solcher Lagen als Kristallisation im unverfestigten Sediment oder an der Sediment-Wasser-Grenze. Makroskopisch kann an den beiden Oberflächen eine unterschiedliche Reliefierung erkannt werden, die auf der einen Seite keine oder nur sehr kleine botryoidale Kristallaggregate aufweist, während die Gegenseite durch halbkugelförmig ausgebildete Botryoide rauher strukturiert ist. Bei der Betrachtung von Handstück C zeigt diese strukturierte Oberfläche von der unterlagernden Breccienzone weg, so daß in diese Richtung eine ungestörte Kristallisation erfolgen konnte (Tafel VI.3 D2).

Bei den Untersuchungen der Gashydratproben wurden in direktem Kontakt zum Hydrat ebenfalls reine Aragonitaggregate gefunden. Sie zeigen irreguläre äußere Formen und scheinen mit der Hydratphase regelrecht verwachsen zu sein (Tafel VI.3 B). Nach dem Abschmelzen war eine stark poröse Oberfläche mit sehr feinen einzelnen Aragonitnadeln zu erkennen, die den Eindruck einer Verdrängung des Gashydrats durch die kristallisierende Karbonatphase vermittelte. In weiteren Handstücken der Gashydrat-Sediment-Wechselagerungen wurden die typischen Breccien gefunden, wobei der Porenraum zwischen den Klasten z.T. mit Gashydrat ausgefüllt war und die Handstücke auch oberflächlich umhüllte (Tafel VI.3 A).

Unter dem Mikroskop bestätigten sich die makroskopischen Beobachtungen eines komponentengestützten Brecciengefüges, das von einer Matrix aus stark aragonitisch und Mg-calcitisch zementiertem Sediment sowie botryoidalen Aragonitsäumen umgeben ist. Neben zementierten Bereichen zeigen sich Fasern eines weitgehend unzementierten siltig-tonigen Sediments, das zusätzlich größere Quarz- und Feldspatkörnern, Diatomeenschalen und unregelmäßig angeordnete Schwammnadeln (bis 5%) aufweist. Nur sporadisch ist Aragonit in dieser primären Sedimentmatrix zu erkennen, die sich im Dunkelfeld durch eine dunkelgraue bis schwarze Farbe mit hellen, siltgroßen Interferenzen terrigener Körner gegen die helle karbonatisch zementierte Sedimentmatrix und die dichteren Klasten abhebt. Die Matrix selbst besteht aus einer sehr homogen tonig-siltigen Grundmasse mit einigen silt- bis feinsandgroßen Quarz- und Feldspatkörnern und läßt im angefärbten Schliff neben sparitischen Aragonitnadeln auch rotgefärbten mikritischen Mg-Calcit erkennen. Im Hell- sowie im Dunkelfeld weisen die rundlich bis kantengerundeten Klasten eine leicht braune Färbung auf, die im Gegensatz zur nicht klastförmigen Sedimentmatrix auf einen geringeren Zementanteil zurückgeführt werden kann.

**Tafel VI.3:** Ausgewählte Handstücke der als Gashydrat-Karbonate klassifizierten Gesteine des TV-Greiflers 18 am südlichen Hydrate Ridge und von TVG 11 am SONNE-Chemoherm. Erläuterungen siehe Text.



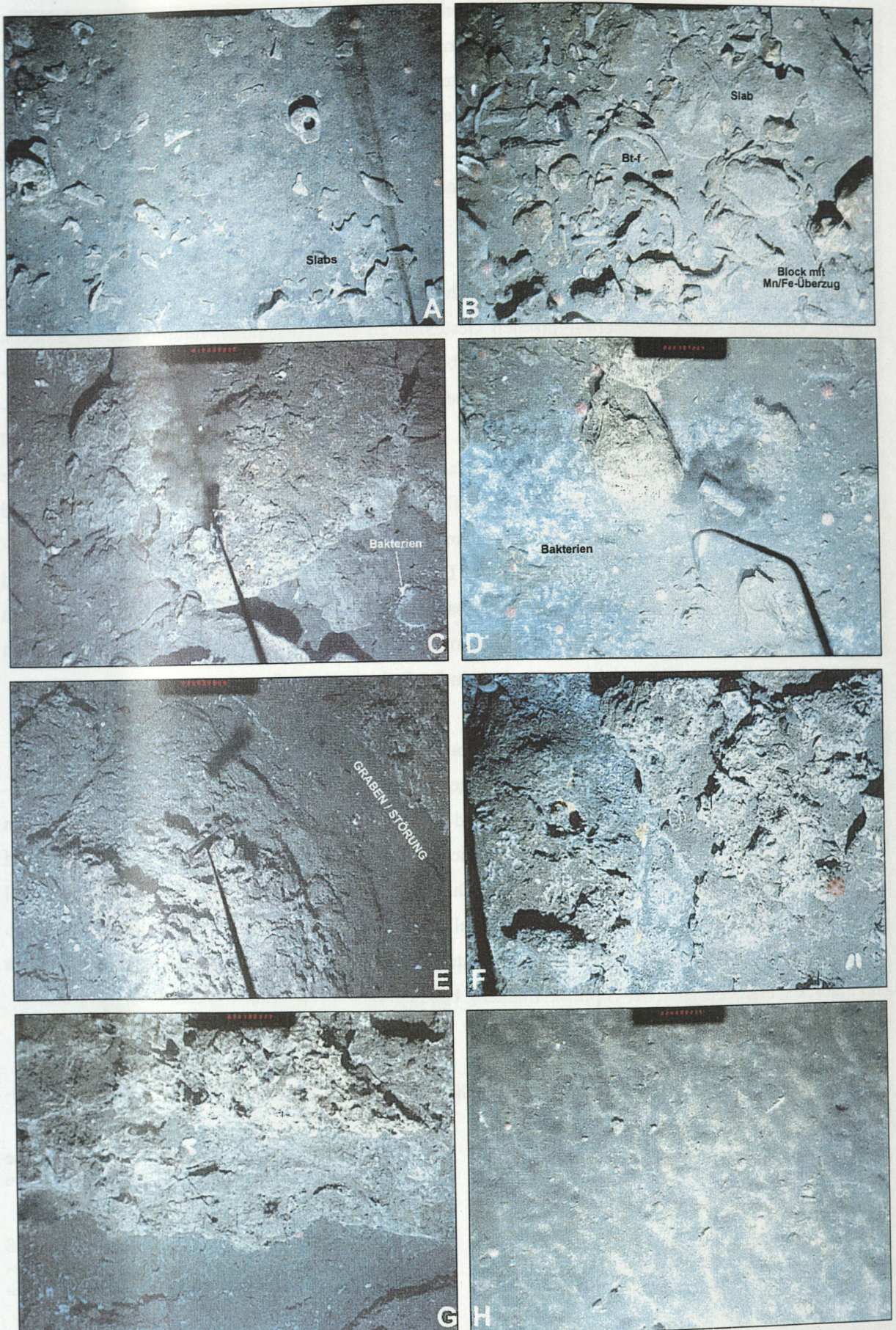
Noch östlich des Geröll-Komplexes zeigte sich eine Zunahme der Gesteinsbedeckung mit omnimikten (M-h, M-tk, Bt-f) und seltener monomikten Blockfeldern (M-h), die fleckig verteilt immer wieder von freien Sedimentflächen unterbrochen wurden. Morphologisch ist für diesen Bereich eine leichte Erhebung zu erkennen (< 5 m, ca. 100 m lang), der sich in westlicher Richtung ein Gebiet mit wieder abnehmender Gesteinsbedeckung anschließt (Abb. 6.6).

Zu Beginn des mit ca. 9° ansteigenden **Geröll-Komplexes** zeigten sich massive, mehrere m<sup>3</sup>-große Gesteinsblöcke, deren irreguläre Oberfläche den Chemoherm-typischen Gesteinen vom Typ IBc-p / -d ähnlich sahen. Zum Teil vermittelten sie den Anschein anstehender Karbonate; sie sind jedoch nur fleckenhaft verteilt und durch Bereiche mit lose auf dem Meeresboden liegenden Blöcken und Slabs voneinander getrennt. Typisch für die Bedeckung am Geröll-Komplex sind diagenetische Karbonatgesteine (M-h, M-tk, M-bt und Bt-f) von dm- bis zu m-Größe, die teilweise einen mehrschichtigen Aufbau erkennen lassen (Tafel VI.4. B). Nur selten ist diese Bedeckung durch größere freie Sedimentflächen unterbrochen. Anzeichen für ein Fluid Venting zeigten sich zu Beginn des Geröll-Komplexes durch Schalen der Gattung *Calypptogena*, die vereinzelt oder in fleckenhaft verteilten Feldern von 1 bis 2 m<sup>2</sup> Größe zu beobachten waren. Diese sind von den relativ häufigen Gastropodenschalen aber z.T. nur schwer zu unterscheiden. Bereiche mit einer lebenden Vent-Gemeinschaft, wie sie vor Alaska zu finden waren, konnten am gesamten Hydrate Ridge nicht beobachtet werden. Deutlich zeigten sich jedoch im westlichen Teil des Komplexes weiße Bakterienmatten, die innerhalb von mehreren m<sup>2</sup> das Sediment sowie die herumliegenden Gesteine fleckig überzogen (Tafel VI.4 C und D). Innerhalb eines solchen Gebietes, das durch recht große und mehrschichtig liegende Blöcke gekennzeichnet war, konnten direkt neben solchen Bakterienmatten Gasblasen beobachtet werden (Abb. 6.6), die an mehreren Stellen zwischen den Gesteinen hervortraten und als Blasenschnur in der Wassersäule aufstiegen. Zusammen mit einzelnen Bakterienbereichen waren kleine Muscheln (*Calypptogena* ?) vergesellschaftet, die in diesen Bereichen als lebende Individuen erkannt wurden.

Sehr steil und plötzlich erfolgte nach einer ca. 500 m langen Übergangszone mit unregelmäßig verteilten Blöcken und Slabs sowie vereinzelt *Calypptogena*-Schalen eines vermutlich ehemals stärker Ventgeprägten Bereiches, der östliche Anstieg zum **SONNE-Chemoherm**. Massiv anstehende irreguläre Karbonate vom Typ IBc-p / d (Tafel VI.4 E - G) sowie Gesteine, die stark an das Handstück Z von Station 36-4 erinnern (Typ TB-ap), sind die charakteristischen Karbonate, die den gesamten Chemoherm-Komplex aufbauen. Nur sehr sporadisch konnten diagenetische Karbonatpräzipitate erkannt werden, die auch mit TV-Greifern geborgen wurden. Signifikanterweise konnten auch einzementierte Muscheln erkannt werden, als Merkmal der beiden Chemoherm-Komplexe. Deutlich unterschiedlich zum Geröll-Komplex ist eine ausgesprochen rauhe Topographie mit steilen Abbrüchen, Überhängen sowie mehreren m<sup>3</sup>-großen umgestürzten Gesteinsblöcken.

**Tafel VI.4:** Meeresbodenbeobachtungen während EXPLOS 5 am nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge. Die Bildzeichnungen entsprechen den in Abb. 6.6 markierten Positionen. A: E' des Geröll-Komplexes; E - G: SONNE-Chemoherm; H: W' des SONNE-Chemoherms. Länge des Voreilgewichtes ca. 20 cm)





Tafel VI.4



Daneben zeigten sich Graben-ähnliche Depressionen von dm- bis zu mehreren m-Tiefe (Tafel VI.4 E), an deren Boden die ansonsten nur spärliche Sedimentbedeckung deutlich zunimmt. In diesen Gräben waren häufiger kleinere Schalenfelder zu beobachten, aber keine deutlich sichtbaren Anzeichen eines fokussierten aktiven Ventings durch eine lebende Vent-Faunen-Gemeinschaft zu finden. Wahrscheinlich entsprechen die Gräben tektonischen Brüchen und Dehnungsstrukturen, durch deren Bewegungen der gesamte ca. 470 m durchmessende Komplex, eine im Profil um 30 m eingetiefte V-förmige Struktur angenommen hat (Abb. 6.6).

Ebenso wie der plötzliche Beginn des SONNE-Chemoherms ist die westliche Begrenzung durch einen scharfen Übergang von Chemoherm-typischen Gesteinen zu dicht liegenden, relativ kleinen Blöcken (Typ M-h), mit auffallend dunkelbraunen Fe/Mn-Überzügen markiert (Tafel VI.4 G). Langsam an Häufigkeit und Dichte abnehmend leiten sie über zu einem 900 m langen Sedimentbereich ohne Gesteinsbedeckung, der nur unregelmäßige Strömungsrippeln auf einem härteren Sediment erkennen läßt (Tafel VI.4 H). Am westlichen Ende des gleichmäßig abfallenden Hanges schließt sich in 690 m Wassertiefe eine ca. 260 m breite Verebnung an, die im W eine flache Depression zeigt. Ihre wallartigen Ränder sind durch ungeregelt dicht liegende Blöcke gekennzeichnet, zwischen denen einzelne Schalen von *Calypptogena* beobachtet werden konnten. Im Zentrum der Depression ist dagegen ausgesprochen weiches und sehr stark bioturbat durchwühltes Sediment zu beobachten. Die steile Westflanke des Hydrate Ridge am Ende des EXPLOS-Profiles wies im Gegensatz zum oberen Hangbereich eine Bedeckung mit deutlich weicherem Sediment und Bioturbationslöcher bohrenden Organismen auf.

### 6.2.2 Bakterienmatten, Aragonitkrusten und anstehendes Gashydrat: EXPLOS 17

Am südlichen Gipfel begannen die Beobachtungen während des EXPLOS-Profiles 17 auf der landseitigen Flanke des Rückens in 820 m Wassertiefe und folgten einem E-W verlaufenden Profil bis auf den Top des Rückens in 770 m Tiefe. Über weite Bereiche zeigte sich dabei eine Bedeckung mit auffallend weichem Sediment (Tafel VI.5 A), das eine hohe Dichte an Bioturbationslöchern aufwies, deren dunkel gefärbte wallartige Sedimentumrandungen ein schnell anoxisch werdendes Bodenmilieu vermuten lassen. Im Vergleich zum nördlichen Gipfel fehlen über weite Bereiche die typischen Anhäufungen von Blöcken und Slabs, die erst zu Beginn der Gipfelverflachung beobachtet werden konnten (Abb. 6.7).

**Tafel VI.5:** Meeresbodenbeobachtungen am südlichen Gipfel des Hydrate Ridge, EXPLOS 17 (Länge des Voreilgewichts ca. 20 cm).

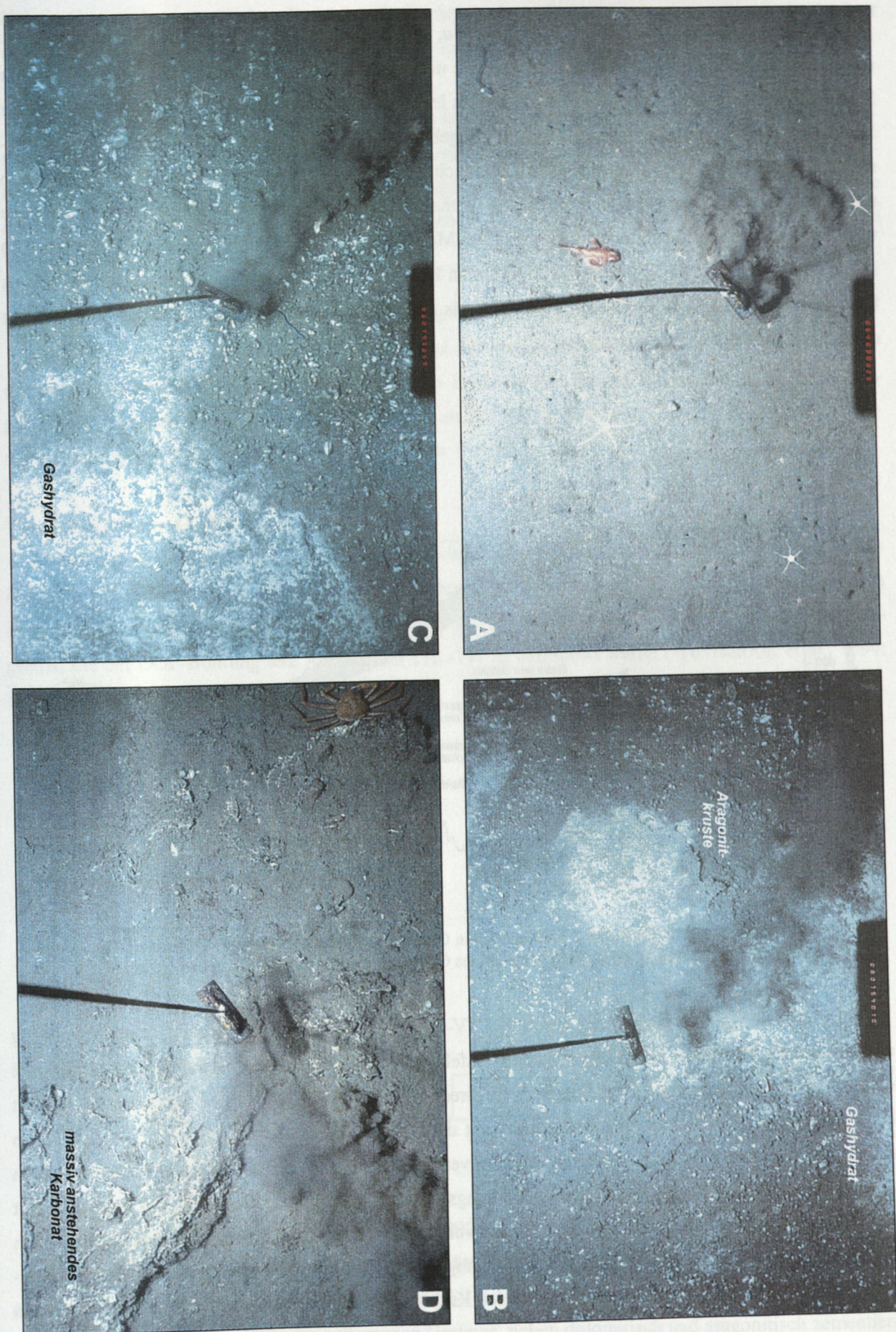
A: Bioturbationsspuren in weichem Sediment östlich des Gipfels am südlichen Hydrate Ridge.

B: Eng miteinander vergesellschaftete aragonitische Karbonatkrusten und Gashydrate bedecken größere Bereiche des Meeresbodens am Top des Gipfels.

C: An der Sedimentoberfläche anstehendes Gashydrat und assoziierte Karbonatkrusten in einem Bereich mit weiträumiger verteilten lebenden Muscheln (*Calypptogena*).

D: Karbonate am westlichen Profilende von EXPLOS 17 vermitteln den Eindruck massiv anstehender Gesteine vergleichbar zu Gesteinen am SONNE-Chemoherm (Tafel VI.4 G).

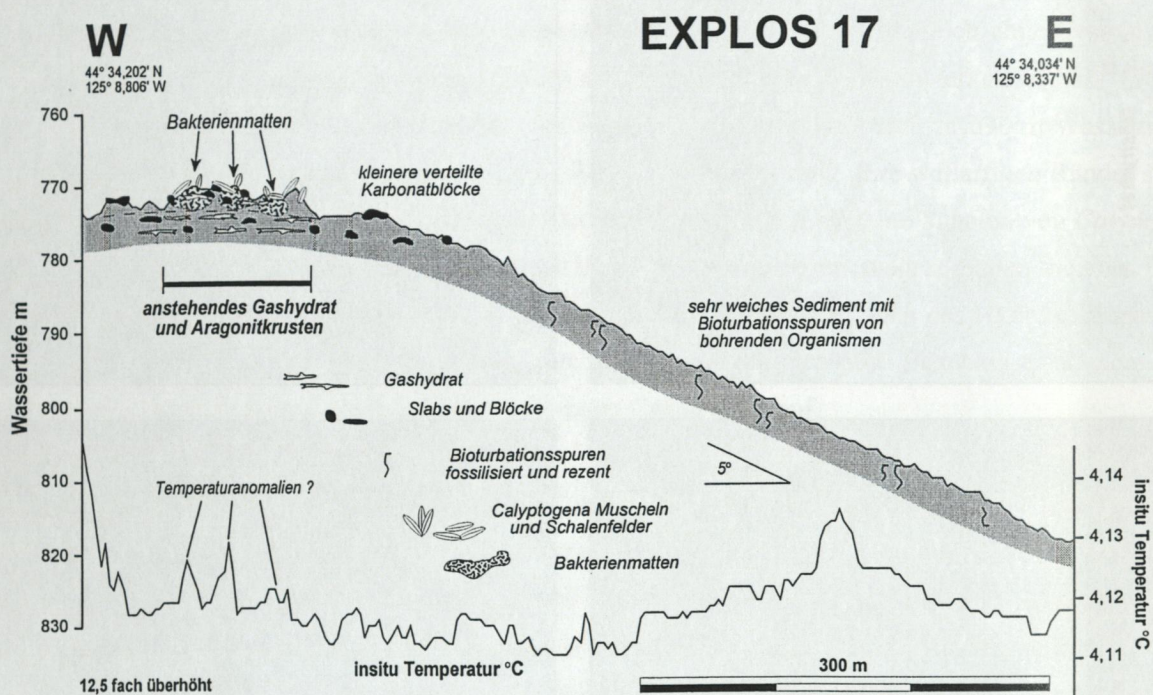




Tafel VI.5



Am Gipfel zeigten sich Schalen von *Calypptogena*, die über Bereiche von mehreren 10er Metern unge-regelt am Meersboden verstreut erst nur vereinzelt und dann immer häufiger auftraten. Innerhalb dieser Schalenfelder wurden dabei fleckenhafte, weiße bis leicht bläulich erscheinenden Bakterienüberzüge an der Sedimentoberfläche erkannt, in deren direkter Umgebung sich hellweiße, irreguläre Flächen von mehre-ren m<sup>2</sup> Größe zeigten (Tafel VI. 5 B und C). Ihr leicht fleckiges Aussehen mit diffusen Übergängen zum normalen Grau des Meeresbodens läßt auf eine wechselnd dicke Sedimentbedeckung schließen, was eine weiträumigere Verbreitung im oberflächennahen Meeresboden wahrscheinlich macht. Weiter zeigten sich irreguläre krustenähnliche Umrisse in direktem Kontakt zu den weißen fleckigen Bereichen, die als flach aus dem Sediment ragende Struktur sowie als dicht unter der Oberfläche lagernde Präzipitate zu deuten sind (Tafel VI.5 B).



**Abb. 6.7:** Tiefenprofil von EXPLOS 17 am südlichen Gipfel des Hydrate Ridge. Am Top wurde eine Assoziation aus Bakterienmatten, oberflächlich anstehendes Gashydrat und Karbonatkrusten beobachtet.

Aufgrund der späteren Beprobung durch den TV-Greifer 18 können diese weißen Flächen eindeutig als anstehendes Gashydrat identifiziert werden (Tafel VI.5 C), während die krustenähnlichen Strukturen den reinen Aragonitlagen des Typs GK-BcA entsprechen. Insgesamt konnten drei größere Bereiche mit einer Assoziation von Bakterienmatten, Gashydrat und Karbonatkrusten beobachtet werden. Zwischen diesen durch diffuses Venting geprägten Arealen verringert sich die Zahl der Muschelschalen deutlich und der Meeresboden ähnelt in seinem Erscheinungsbild dem gleichmäßigen Anstieg der Ostflanke mit einer weichen Sedimentbedeckung und verstreut vorkommenden Gesteinsblöcken. Insgesamt hebt sich dieser Bereich durch eine flache Erhebung mit welligem Oberflächenrelief von der sonst sehr gleichmäßigen Morphologie ab (Abb. 6.7). Dies ähnelt den Karbonat-Komplexen am nördlichen Gipfel, zu denen



übereinstimmend am westlichen Ende der Profildfahrt größere Chemoherm-typische Blöcke beobachtet wurden, die den Eindruck massiv anstehender Gesteine vermittelten (Tafel VI.5 D).

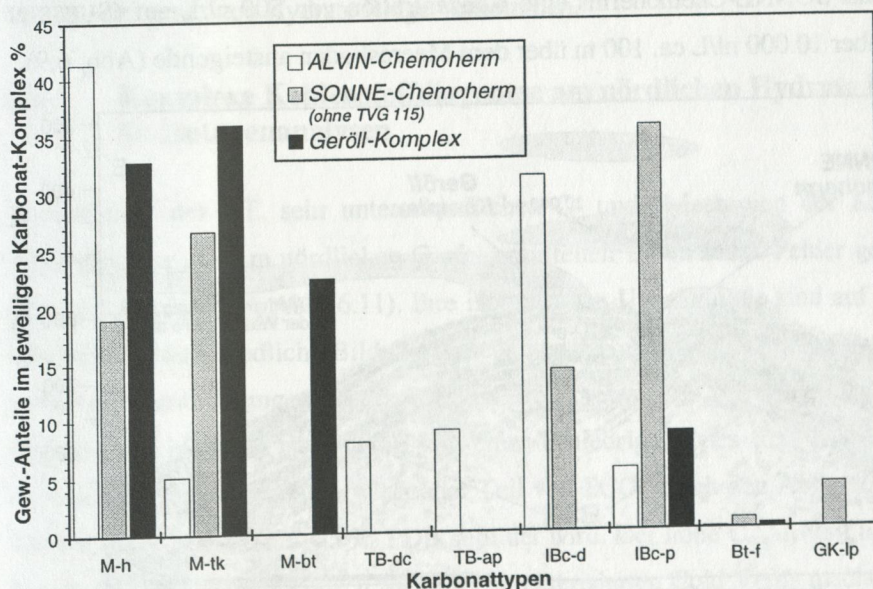
Aus der Korrelation des Tiefenprofils mit den in situ Temperaturdaten und den Beobachtung am Meeresboden zeigen sich drei lokale Temperaturerhöhungen von ca.  $0,01^{\circ}\text{C}$ , die auffallend gut mit den Lokationen der Bakterien und Gashydrat-Beobachtungen übereinstimmen. Sie heben sich leicht gegen eine mittlere Bodenwassertemperatur von  $4,12^{\circ}\text{C}$  ab (Abb. 6.7), wobei jedoch nicht sicher ist, ob es sich um Vent generierte Anomalien handelt.

### 6.2.3 Karbonat-Komplexe und die Verteilung der klassifizierten Karbonattypen

Ergänzend zu den EXPLOS-Beobachtungen und der grundlegenden Beobachtung von räumlich getrennten diagenetischen und Chemoherm-typischen Karbonat-Komplexen erbrachte eine gewichtsbezogene Quantifizierung der einzelnen Karbonattypen an den TV-Greifer-Stationen eine detaillierteres Verteilungsmuster der Gesteine am Hydrate Ridge (Abb. 6.10).

#### Typen-Vielfalt am ALVIN-Chemoherm

Morphologisch erstreckt sich das ALVIN-Chemoherm über eine N / S gestreckte Fläche von ca. 300 x 400 m in 675 m Wassertiefe, was aus dem prägnanten Höhenlinienverlauf in Abb. 6.10 gefolgert werden kann. Strukturell wird es im Westen von einer mit ca.  $14^{\circ}$  nach Osten einfallenden Aufschiebung begrenzt, die bei ODP-Bohrung 892 A zwischen 116 -147 m durchteuft wurde (WESTBROOK et al., 1994; SAMPLE & REID, 1998; Abb. 3.11).



**Abb. 6.8:** Gegenüberstellung der gewichtsbezogenen Karbonattypen-Zusammensetzung der drei Karbonat-Komplexe am nördlichen Hydrate Ridge.

In dem ca. 300 m westlich der ODP-Bohrung 892 gelegenen Karbonatkomplex zeigen sich in allen vier Stationen diagenetische Mudstones (M-h und M-tk), die in etwa die Hälfte der geborgenen Karbonate ausmachen. An den Stationen TVG 36-5 und 36-1 bilden die Chemoherm-spezifischen Typen IBc-p und -d in etwa die zweite Hälfte der geborgenen Gesteine, neben dolomitisch und aragonitisch zementier-



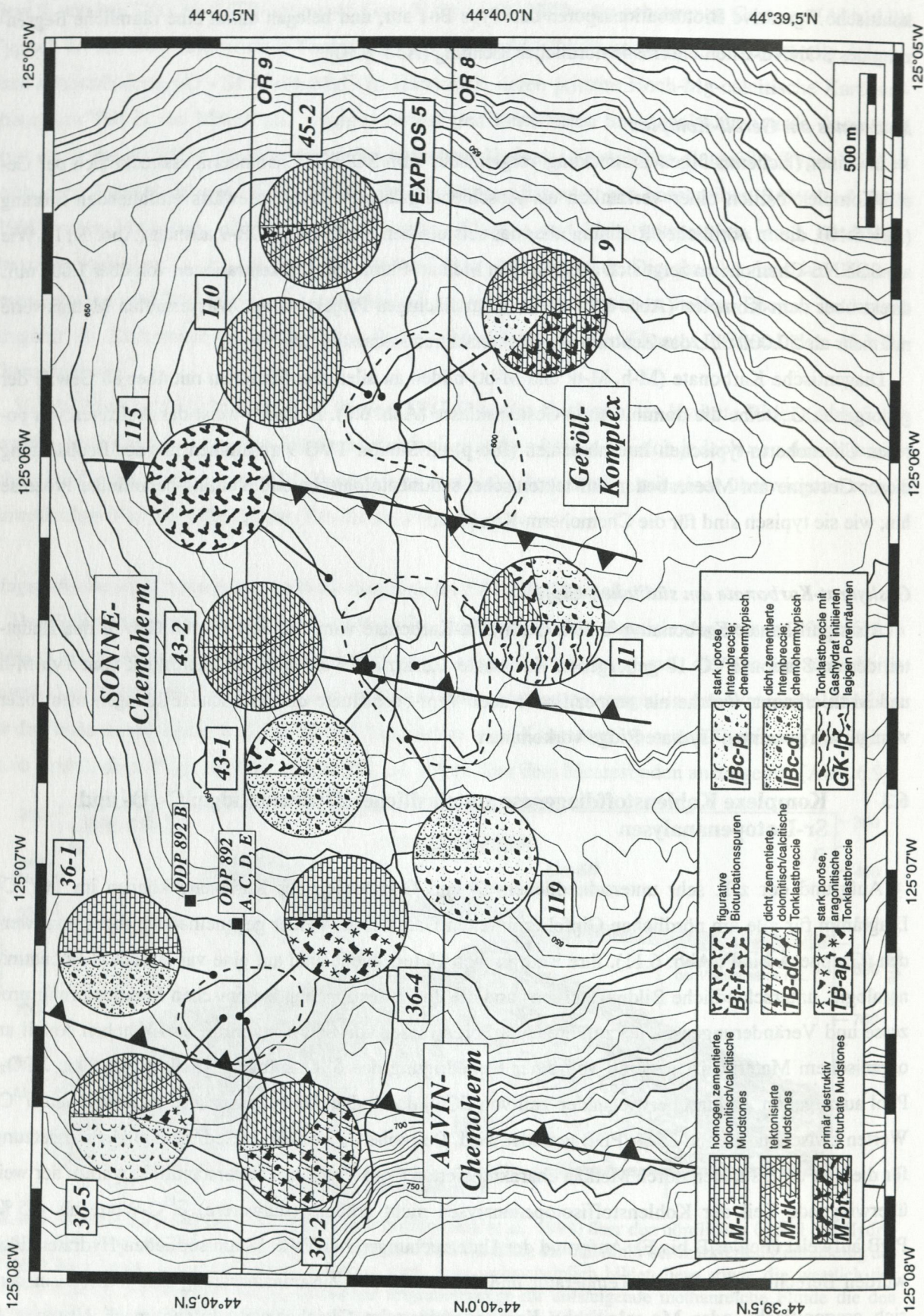




Abb. 6.10 (linke Seite): Verteilung der Karbonattypen am nördlichen Gipfel des Hydrat Ridge in den Gebieten des ALVIN- und SONNE-Chemoherms sowie am Geröll-Komplex. Die eingetragenen Zahlen entsprechen den Stationsnummern der TV-Greifer. Mit dargestellt sind die Positionen der ODP-Bohrungen von Site 892 sowie die Lage der seismischen Profile OR-8 und -9 (Abb. 3.11 und 6.9) und die daraus konstruierten N-S streichenden Auf- und Abschiebungen.

### 6.3.1 Stark unterschiedliche C- und O-Isotopenverhältnisse durch mineralogische und diagenetische Fraktionierungsprozesse: ALVIN-Chemoherm

Karbonate des ALVIN-Chemoherms zeigen für den gesamten Bereich des Hydrate Ridge die größten Variationen in den C- und O-Isotopenanalysen mit  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von 3,31 bis 14,89 ‰ PDB und für  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -55,21 bis 26,32 ‰ PDB (Abb. 6.11). Hierbei werden die Gruppen A, B und F ausschließlich von Gesteinen des ALVIN-Chemoherms gebildet und verweisen mit den extremen Kohlenstoff- (Gruppe A) und Sauerstoffwerten (Gruppe F) auf eine komplexe Isotopen-genese.

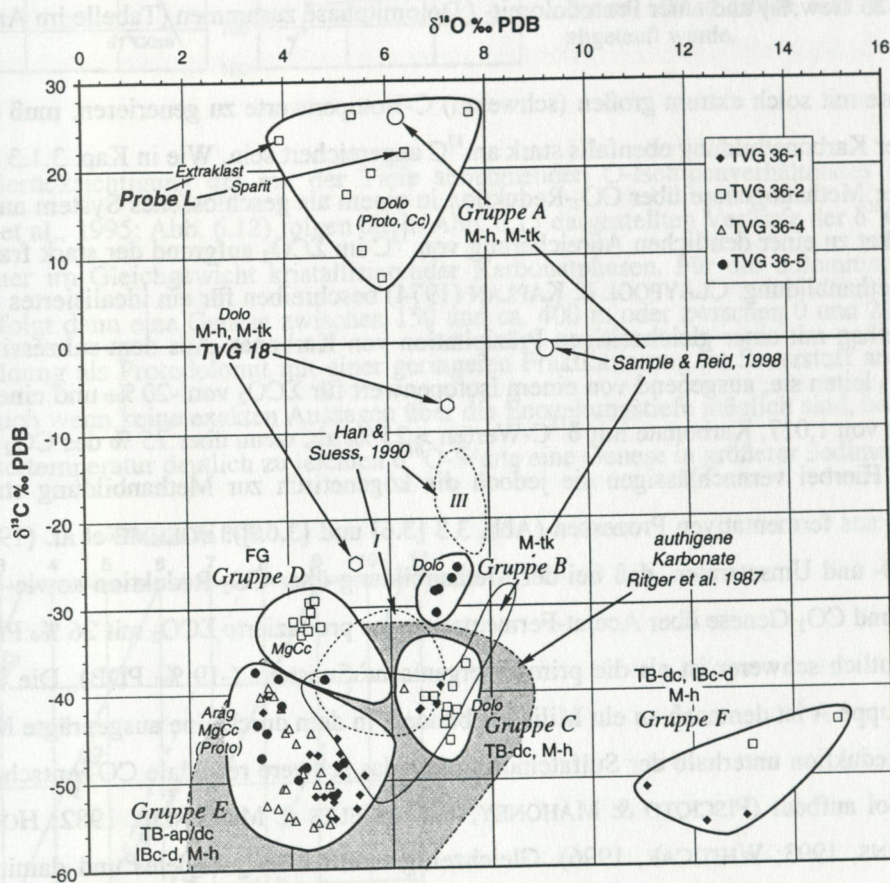


Abb. 6.11:  $^{18}\text{O}/^{13}\text{C}$ -Diagramm der Karbonatanalysen am ALVIN-Chemoherm. Mit den Gruppen A - F wurden sechs Bereiche aus allen, am nördlichen Rücken ermittelten Daten gegeneinander abgegrenzt. Mit dargestellt sind zwei Analysen des TV-Greifers 18 vom südlichen Gipfel. Das grau hinterlegte Feld entspricht dem von RITGER et al. (1987) durch Analysen ermittelten Bereich authigener methanbeeinflusster Cold Vent-Karbonate entlang der Cascadia-Subduktionszone. Die gestrichelt umrandeten Felder I und III markieren Bereiche, die von KULM & SUESS (1990) als authigene (Vent-) Karbonate ausgewiesen wurden (Feld II liegt innerhalb von Gruppe E). Dünn umrandet sind Felder/Punkte in die von SAMPLE & REID (1998) analysierte Proben des ALVIN-Chemoherms fallen.

**Residuales CO<sub>2</sub> einer weit fortgeschrittenen Methanogenese: Gruppe A**

Analysen der Gruppe A stammen ausschließlich von Proben der Station TVG 36-2 und belegen mit ihren stark an <sup>13</sup>C angereicherten Werten zwischen 7,53 und 26,32 ‰ PDB ein spezielles Milieu der Kohlenstoffdiagenese. Vergleichbar schwere δ<sup>13</sup>C-Werte fanden auch SAMPLE & REID (1998) an einer Probe des ALVIN-Chemohermes (25,9 ‰ PDB), was belegt, daß es sich um ein typisches Phänomen an diesem Chemoherm-Komplex handelt (Abb. 6.11). Mineralogisch entsprechen die sechs in ihren δ<sup>13</sup>C-Werten isotopisch schwereren Proben (M-h und TB-dc) einer rein dolomitischen Zementmatrix, ergänzt durch den 'öhlhaltigen' Dolomitsparit von Probe 36-2/L (Kap. 6.1.2). Bei dieser Probe zeigt sich ein deutlicher Unterschied im δ<sup>18</sup>O zwischen den dolomitmikritischen Extraklasten mit 3,91 ‰ PDB und der Sparitphase mit 6,38 ‰ PDB (Abb. 6.11). Die im δ<sup>13</sup>C etwas leichteren Werte der Probe 36-2/P (Typ M-h) mit 10,64 und 7,53 ‰ PDB setzen sich abweichend von den anderen Proben der Gruppe A aus Tief-Mg-Calcit (20 - 25 Gew.%) und einer Protodolomit- / Dolomitphase zusammen (Tabelle im Anhang).

Um Karbonate mit solch extrem großen (schweren) C-Isotopenwerte zu generieren, muß der gelöste CO<sub>2</sub>-Pool vor der Karbonatbildung ebenfalls stark an <sup>13</sup>C angereichert sein. Wie in Kap. 3.1.3 dargestellt, kommt es bei der Methanogenese über CO<sub>2</sub>-Reduktion in einem als geschlossenes System anzunehmenden Sedimentpaket zu einer deutlichen Anreicherung von <sup>13</sup>C im ΣCO<sub>2</sub> aufgrund der stark fraktionierenden biogenen Methanbildung. CLAYPOOL & KAPLAN (1974) beschreiben für ein idealisiertes System die Bildung von Methan mit einer gleichzeitigen Präzipitation von Karbonat. Aus dem sukzessiv schwerer werdenden ΣCO<sub>2</sub> leiten sie, ausgehend von einem Isotopenwert für ΣCO<sub>2</sub> von -20 ‰ und einem Fraktionierungsfaktor α von 1,017, Karbonate mit δ<sup>13</sup>C-Werten > 25 ‰ ab, wenn über 75 % des CO<sub>2</sub> zu Methan umgesetzt sind. Hierbei vernachlässigen sie jedoch die kogenetisch zur Methanbildung stattfindende Genese von CO<sub>2</sub> aus fermentativen Prozessen (Abb. 3.3 [3.6] und [3.6a]). BOEHME et al. (1996) zeigen anhand von Fluß- und Umsatzraten, daß bei der Methanbildung über CO<sub>2</sub>-Reduktion sowie bei der gekoppelten CH<sub>4</sub>- und CO<sub>2</sub>-Genese über Acetat-Fermentation das produzierte ΣCO<sub>2</sub> mit 26 ‰ PDB (CH<sub>4</sub> = -60 ‰ PDB) deutlich schwerer ist als die primäre organische Substanz (-19 ‰ PDB). Die Genese der Gesteine von Gruppe A ist demnach an ein Milieu gebunden, in dem durch eine ausgeprägte Methanogenese über CO<sub>2</sub>-Reduktion unterhalb der Sulfateindringtiefe das schwere residuale CO<sub>2</sub> entscheidend den gelösten CO<sub>2</sub>-Pool aufbaut (PISCIOLO & MAHONEY, 1981; KELTS & MCKENZIE, 1982; HOEFS, 1987; MOZLEY & BURNS, 1993; WHITCAR, 1996). Gleichzeitig muß früher gebildetes und damit leichteres CO<sub>2</sub> in der oxischen und suboxischen Zone dem System entzogen worden sein, damit im kumulativen ΣCO<sub>2</sub>-Pool der tieferen Bereiche das schwere CO<sub>2</sub> überwiegt. Möglich ist dies, wie von CLAYPOOL & KAPLAN (1974) dargestellt, durch eine Fällung von Karbonat.

Bestärkt wird die Annahme einer Genese in größerer Sedimenttiefe durch die Bestimmung der Temperatur, bei der Dolomit im Gleichgewicht bei einem vorgegeben δ<sup>18</sup>O-Wert des Porenwassers kristallisiert. Nach CLAYTON et al. (1968; [3.14]) ergibt sich ein Temperaturbereich von 15,3 bis 30,5°C (δ<sup>18</sup>O<sub>Wasser</sub> 0 ‰ SMOW), wenn vorher die Meßwerte für die aus analytischen Gründen zu schweren Analysen mit -1,63 ‰ korrigiert wurden (Kap. I.6 im Anhang). Temperaturbestimmungen bei ODP-



Bohrung 892 zeigen eine Zunahme von  $51^{\circ}\text{C}/\text{km}$  (CARSON et al., 1995; Abb. 6.12), so daß mit der gemessenen Bodenwassertemperatur von ca.  $4,5^{\circ}\text{C}$  eine 'Genesetiefe' zwischen 210 und 510 m im Sediment resultiert.

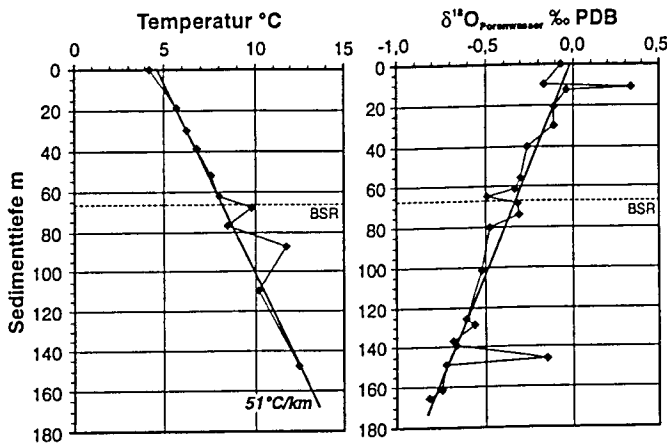


Abb. 6.12: Bohrlochtemperaturen und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Porenwassers von ODP-Bohrung 892, die ca. 300 m östlich vom ALVIN-Chemoherm abgeteuft wurde.

Unter Berücksichtigung des mit der Tiefe abnehmenden O-Isotopenverhältnisses im Porenwasser (KASTNER et al., 1995; Abb. 6.12) folgen die in Abb. 6.13 dargestellten Verläufe der  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwerte verschiedener im Gleichgewicht kristallisierender Karbonatphasen. Für die dolomitischen Proben der Gruppe A folgt dann eine Genese zwischen 150 und ca. 400 m oder zwischen 0 und 220 m, wenn eine primäre Bildung als Protodolomit mit einer geringeren Fraktionierung im Sauerstoff angenommen wird ([3.15]). Auch wenn keine exakten Aussagen über die Entstehungstiefe möglich sind, belegen die für die Bodenwassertemperatur deutlich zu leichten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte eine Genese in größerer Sedimenttiefe.

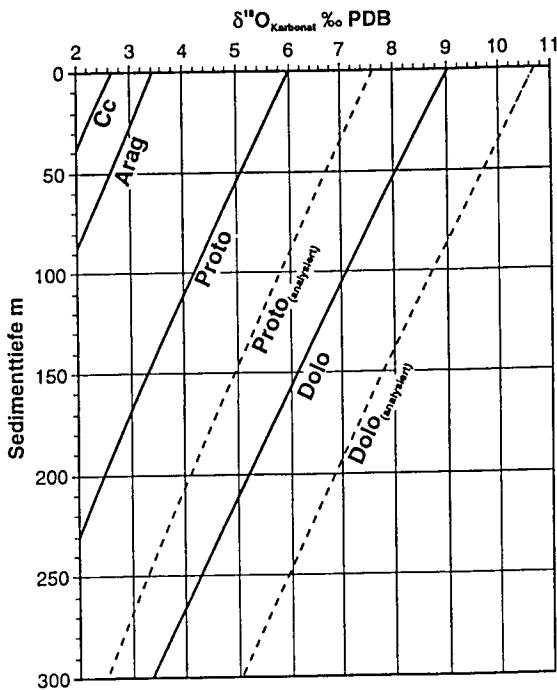


Abb. 6.13: Berechnete Sauerstoffisotopenwerte verschiedener Karbonatphasen (Calcit [3.10]; Aragonit [3.11]; Protodolomit [3.15] und Dolomit [3.14]), die im Gleichgewicht zu den in ODP-Bohrung beobachteten Temperaturen und  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten des Porenwassers kristallisieren würden (durchgezogene Linien). Die gestrichelten Linien (Proto<sub>analysiert</sub> und Dolo<sub>analysiert</sub>) entsprechen den Sauerstoffisotopenwerten von Protodolomit und Dolomit, wenn sie mit der hier durchgeführten Methodik analysiert worden wären (+1,63 ‰; Kap. I.6 im Anhang).

Für die Dolomite der Gruppe A sowie die ebenfalls dolomitische und in das Feld der Gruppe A fallenden Probe von SAMPLE & REID (1998) kann daher von einer Bildung in einem Porenwasser- und Se-

dimentmilieu der methanogenen Zone ausgegangen werden, der durch eine stark fortgeschrittene Methanogenese  $\text{CO}_2$  zum Großteil entzogen wurde.

### ***Tektonisch beanspruchte Mudstones einer oberflächennäheren Bildung: Gruppe B***

Isotopenwerte der Gruppe B (Abb. 6.11) stammen ausschließlich von Station TVG 36-5. Mineralogisch bestehen die Proben zu über 78 % aus Dolomit neben Hoch-Mg-Calcit oder Protodolomit als weiteren Karbonatphasen (Typ M-tk). Ihre  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte zwischen 6,87 und 7,33 ‰ PDB lassen sich auf die generell stärkere  $^{18}\text{O}$ -Fraktionierung von Dolomit sowie auf die relativ zu Calcit unterschiedliche Fraktionierung während der Aufbereitung zur massenspektrometrischen Detektion zurückführen (ROSENBAUM & SHEPPARD, 1986; Kap. I.6 im Anhang). Je nachdem, ob eine primäre Dolomit- oder Protodolomitphase angenommen wird, folgt für die drei rein dolomitischen Proben von Gruppe B eine Bildungstemperatur zwischen 7°C (Proto) und 17°C (Dolo) bei 0 ‰ SMOW des Wassers. Für die Bedingungen bei ODP-Bohrung 892 entsprächen die Analysewerte einer Entstehungstiefe zwischen ca. 20 und 80 m (Protodolomit) oder ca. 170 und 240 m Sedimenttiefe (Dolomit; Abb. 6.13).

Die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -25,53 und -30,67 ‰ PDB zeigen innerhalb der Gruppe B einen Trend von schwereren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten bei reinen Dolomitproben zu leichteren Werten bei Proben mit geringerem Dolomitanteil. Für das ebenfalls durch Dolomit charakterisierte Feld III (Abb. 6.11) führen KULM & SUESS (1990)  $\text{CO}_2$  als direktes Abbauprodukt der organischen Substanz als wahrscheinliche Kohlenstoffquelle an. SUESS & WHITICAR (1989) beschreiben ein System, bei dem der gelöste  $\Sigma\text{CO}_2$ -Pool im Porenwasser und letztendlich auch der  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert im Karbonat durch eine unterschiedlich starke Zumischung von methanotroph gebildetem  $\text{CO}_2$  deutlich variiert. Für die gegenüber Feld III um ca. 10 ‰ leichteren  $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen der Gruppe B kann angenommen werden, daß ebenfalls überwiegend durch Sulfatreduktion oxidierte organische Substanz den Hauptanteil des gelösten  $\text{CO}_2$ -Pools liefert und ein nur relativ geringer  $\text{CO}_2$ -Anteil aus methanotrophen Prozessen stammt. Wie für Gruppe A und in Kap. 3.2 gezeigt, ist in einem geschlossenen System das Isotopensignal des methanotroph gebildeten  $\text{CO}_2$  stark abhängig vom Anteil des bereits umgesetzten Methans (Rayleigh Fraktionierung). Nach Abb. 3.4 beträgt der  $\text{CO}_2$ -Anteil aus der Methanoxidation am gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  (hier ca. -28 ‰  $\delta^{13}\text{C}$  als Mittelwert der Gruppe B) weniger als 15 %, wenn der Methanpool nicht bereits zu mehr als ca. 80 % oxidiert wurde. Ein weit größerer methanotropher  $\text{CO}_2$ -Anteil von bis zu 100 % könnte jedoch zugemischt worden sein, wenn ein bereits stark residualer Methanpool, der zu über 80 % bereits umgesetzt ist, oxidiert werden würde.

Im Gegensatz zu Gruppe A muß von einer Genese innerhalb eines methanoxidierenden Sedimentmilieus ausgegangen werden, wie es an der Untergrenze der sulfatreduzierenden Zone zu erwarten ist. Hier ermöglicht gleichzeitig ein höheres Mg/Ca-Verhältnis die Bildung dolomitischer Karbonatphasen und höhere Temperaturen bewirkten die relativ zu den Bodenwasserbedingungen zu niedrigen Sauerstoffisotopenwerten.

### ***Dolomite eines deutlich methanotroph beeinflussten $\text{CO}_2$ -Pools: Gruppe C***

Mineralogisch entsprechen die Gesteine der Gruppe C (Abb. 6.11) ebenfalls dolomitreichen Mineralgemischen, die zusätzlich Protodolomit, Mg-Calcit sowie Calcit aufweisen. Petrographisch zeigt sich im

Vergleich zu den Gruppen A und B ein größeres Spektrum an Karbonattypen, das von dicht zementierten Tonklast-Breccien (TB-dc; TVG 36-2) über dolomikritische Blöcke und Slabs (M-tk und M-h; TVG 36-1) bis zu figurativen Bioturbationsspuren (Bt-f; TVG 36-4) reicht. Zusätzlich fallen in die Gruppe C auch Analysen vom SONNE-Chemoherm sowie dem Geröll-Komplex, wodurch sich ein geochemisch weniger spezielles Milieu für die Genese dieses Isotopensignals andeutet. Mit einem Schwerpunkt von ca. -40 ‰ PDB im  $\delta^{13}\text{C}$  und 7 ‰ PDB im  $\delta^{18}\text{O}$  lassen sie den Einfluß von methanotroph oxidiertem Methan ([3.2]) erkennen, das dem vorhandenen  $\text{CO}_2$ -Pool aus dem Abbau organischer Substanz über Sulfatreduktion (~ -20 ‰ PDB; [3.3]) zugemischt wird. Hierbei muß der Anteil auch von sehr leichtem  $\text{CO}_2$  zu Beginn der Methanoxidation (-82 ‰ PDB) nach Abb. 3.4 mindestens 32 % betragen, um eine Erniedrigung im gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  von -20 ‰ auf -40 ‰ PDB zu erreichen. Die Schwankungen im  $\delta^{13}\text{C}$  von -36,64 bis -45,48 ‰ PDB innerhalb der Gruppe C sind dabei auf unterschiedliche Anteile von oxidiertem Methan und dem direkt aus organischer Substanz freigesetztem anaeroben  $\text{CO}_2$  abzuleiten.

Die relativ zu den Gruppen D und E schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten von 6,26 bis 7,49 ‰ PDB (Abb. 6.11) können wie bei Gruppe B auf die dolomitisch dominierte Karbonatmineralogie zurückzuführen sein, wobei die Proben mit zunehmendem Dolomitgehalt tendenziell auch schwerere Sauerstoffisotopenwerte aufweisen. Aufgrund der karbonatmineralogischen Zusammensetzung ist eine Berechnung der Genesetemperatur nicht möglich. Abschätzungen unter Berücksichtigung der geringer fraktionierenden Protodolomit- oder Calcitphasen verweisen jedoch auf Temperaturen von weniger als 10°C und somit auf eine gegenüber den Gruppen A und B geringere Tiefe ihrer Entstehung. Zusammen mit dem höheren Kohlenstoffanteil aus Methan deutet dies auf ein geochemisches Milieu zur Zeit der Zementation hin, wie es innerhalb der Sulfatreduktionszone zu erwarten wäre.

#### ***Hoch-Mg-Calcit eines wenig methanotroph beeinflussten Milieus: Gruppe D***

Die Analysen dieser Gruppe stammen zum einen von Probe B der Station TVG 36-5 (M-tk), bei der mm-breite Aragonitzemente eines arenitisch brecciierten Bereiches beprobt wurden. Mineralogisch zeigt sich neben Aragonit noch Dolomit (20 Gew.%) als Karbonatphase der Klasten und bewirkte im Vergleich zu den stationsgleichen, ebenfalls aragonitdominierten Proben der Gruppe E den schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert. Für die Genese der Kohlenstoffisotope sowohl an Station TVG 36-5 als auch an TVG 36-2 (-29,22 bis -38,16 ‰ PDB; Abb. 6.11) kann analog zur Gruppe C eine unterschiedliche Mischung aus oxidiertem Methan und direkt aus organischer Substanz generiertem  $\text{CO}_2$  angenommen werden.

Morphologisch sehr auffällig entspricht die Probe E von Station TVG 36-2 einem ca. 15 cm langen, im Querschnitt ovalen (Ø 2,5 cm) Handstück, das infolge eines zentral gelegenen Ganges (2 - 7 mm Ø) als zementierter Wurmgang oder möglicher Fluidgang (FG in Abb. 6.11) interpretiert werden kann. Im dunkelgrauen Anschnitt ist ein konzentrisch zonierter Aufbau unterschiedlicher - selektiv beprobter (T1 bis T8 in Abb. 6.14) - Zementationsphasen mit dunkleren Zwischenzonen (< 0,1 mm) ausgebildet (mikritischer Hoch-Mg-Calcit 12 Mol%  $\text{MgCO}_3$ , 80 - 90 Gew.%  $\text{CaCO}_3$  äqui.). Hierbei zeigen sich parallel zueinander variierende C- und O-Isotopenwerte, die sowohl im  $\delta^{13}\text{C}$  (-33,16 bis -29,22 ‰ PDB) als auch im  $\delta^{18}\text{O}$  (4,23 bis 4,50 ‰ PDB) nur geringe absolute Unterschiede aufweisen.



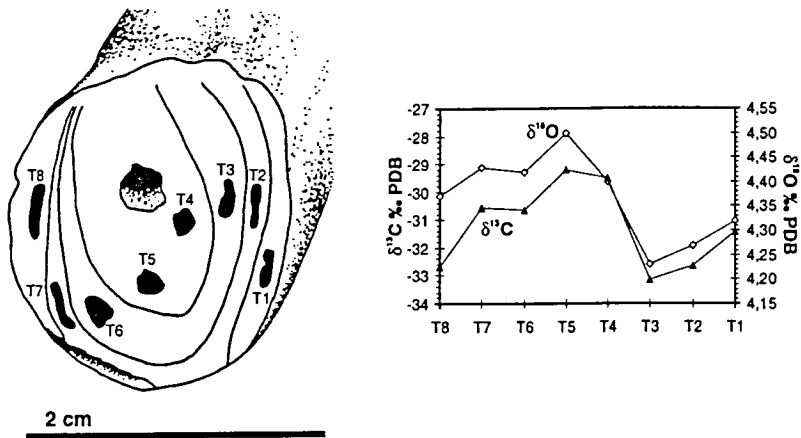


Abb. 6.14: Ein möglicher Fluid- oder Wurmgang von Station TVG 36-2 (Probe E) läßt eine konzentrisch erfolgte Zementation erkennen mit parallel zueinander variierenden C- und O-Isotopen.

Berechnungen eines im Gleichgewicht zur monomineralischen Mg-Calcitfällung ( $\delta^{18}\text{O}$  im Mittel 4,35 ‰ PDB) stehenden Wassers weisen bei einer für das ALVIN-Chemoherm anzunehmenden in situ Temperatur von 4,5°C (EXPLOS 5; Abb. 6.6) einen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 0,84 ‰ SMOW auf (nach [3.10]). Wasserproben von CTD-Stationen am nördlichen Rücken (HERZIG et al., 1997) zeigen dagegen unterhalb von 510 m ein sehr gleichbleibendes O-Isotopensignal von -0,15 bis -0,24 ‰ SMOW (pers. Mitt. G. WINKLER). Dies deutet im Gegensatz zu den Sauerstoffisotopen der Dolomit-dominierten Gruppen A, B und C auf ein zu schweres Sauerstoffisotopensignal im Mg-Calcit der Probe E hin. Unwahrscheinlich für diese  $^{18}\text{O}$ -Anreicherung scheint eine zu fordernde Temperaturniedrigung auf 1,14°C (bei  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} 0 \text{ ‰ SMOW}$ ; nach [3.10]). Es muß daher eine isotopische Veränderung des Wassers angenommen werden, was möglicherweise durch die Zersetzung von Gashydrat und die Abgabe des schweren Käfigwassers verursacht werden könnte (Kap. 3.3; MATSUMOTO, 1989 und 1990).

#### ***Aragonit und Mg-Calcit eines für Cold Vents typischen methanotroph beeinflussten Bildungsmilieus: Gruppe E***

In das Feld der Gruppe E fallen die meisten hier bestimmten Isotopendaten des Hydrate Ridge (Abb. 6.11; 6.16; 6.17; 6.19) zusammen mit Analysen von Vent-assoziierten Karbonaten am ersten Akkretionsrücken (KULM & SUESS, 1990; Feld II, hier nicht gezeigt). Mineralogisch zeigt sich in den Tonklast- und chemohermtypischen Internbreccien (TB-ap/-dc und IBC-d/-p) überwiegend Aragonit und Hoch-Mg-Calcit sowie untergeordnet Protodolomit, der an Station TVG 36-1 häufiger als Karbonatphase auftritt (< 20 Gew.%). Mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen von -38,16 bis -55,21 ‰ PDB weist diese Gruppe typische Werte einer signifikant durch Methanoxidation beeinflussten Kohlenstoffquelle für die Karbonatpräzipitation auf (nach Abb. 3.4 mind. 30 bis 56 % Methan-Kohlenstoff). Im Vergleich zu den dolomitischen Proben der Gruppen B und C sind die O-Isotope der Gruppe E generell kleiner als 6 ‰, weisen aber relativ zu einem Wasser mit 0 ‰ SMOW bei 4,5°C dennoch zu schwere Werte auf. Lediglich die sehr aragonitreichen Proben von Station 36-4 und 36-5 ( $\delta^{18}\text{O}$  ca. 3,5 ‰ PDB) stehen nach Gleichung [3.11] bei 4,5°C im isotopischen Gleichgewicht zu einem Wasser mit 0 ‰ SMOW.

Korrelationen zwischen dem Mg-Calcit-Anteil (70 - 90 Gew.%; 10 - 14 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) und den Isotopendaten von TVG 36-1 zeigen kleinere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei zunehmendem Mg-Calcit-Anteil, lassen jedoch keinen Trend für die Sauerstoffisotopen erkennen. Ähnlich verhält es sich bei Proben von Station TVG 36-4, die weder im O noch im C eine Korrelation der z.T. weit streuenden Isotopenwerte aufzeigen ( $\delta^{18}\text{O}$  3,52 bis 4,79 ‰ PDB;  $\delta^{13}\text{C}$  -39,11 bis -55,21 ‰ PDB). Im Gegensatz hierzu weisen die Proben von TVG 36-5 eine recht gute Korrelation von leichten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten bei aragonitreichen Proben und schwereren Isotopenwerten bei calcitreichen Proben auf (Abb. 6.15). Nicht zu erkennen ist eine Korrelation der Kohlenstoffisotopenwerte zum Aragonitgehalt.

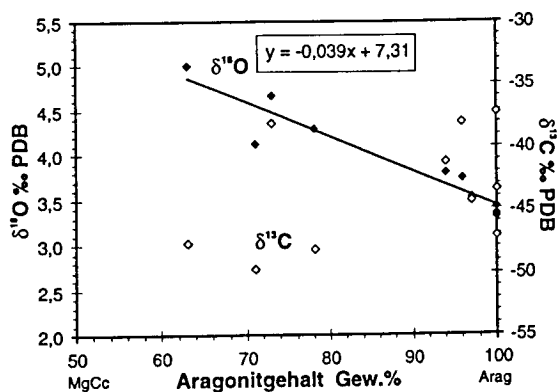


Abb. 6.15: Korrelation der C- und O-Isotopendaten der Gruppe E von TVG 36-5 gegen den Aragonitgehalt.

Für die Proben von TVG 36-5 kann aufgrund der guten Korrelation zwischen den  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopendaten und der mineralogischen Zusammensetzung eine Mischung zwischen Aragonit mit 3,43 ‰ PDB und einer hypothetischen reinen Mg-Calcitphase mit 7,31 ‰ PDB vermutet werden (Abb. 6.15). Für die Aragonitphase folgt bei 4,5°C nach [3.11] ein  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers von 0 ‰ SMOW. Dagegen steht die hypothetische Mg-Calcitphase (14 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) mit einem isotopisch deutlich schwereren Wasser von 3,7 ‰ SMOW im Gleichgewicht ([3.10]). Dies verweist auf 'zu schwere' Sauerstoffisotopenwerte im Mg-Calcit und widerspricht einer Genese im 'normalen' oberflächennahen Sedimentmilieu, wie sie für den Aragonit anzunehmen ist. Auch wenn diese 'zu schweren' Werte teilweise auf die stärkere  $^{18}\text{O}$ -Fraktionierung bei der Bildung der ebenfalls vorhandenen Protodolomitphase zurückzuführen sind (Tabelle im Anhang), muß für die Mg-Calcit-Genese ein Milieu mit kälteren Temperaturen und/oder stärker an  $^{18}\text{O}$ -angereichertem Wasser gefordert werden, um sich so von der Genese des Aragonits zu unterscheiden.

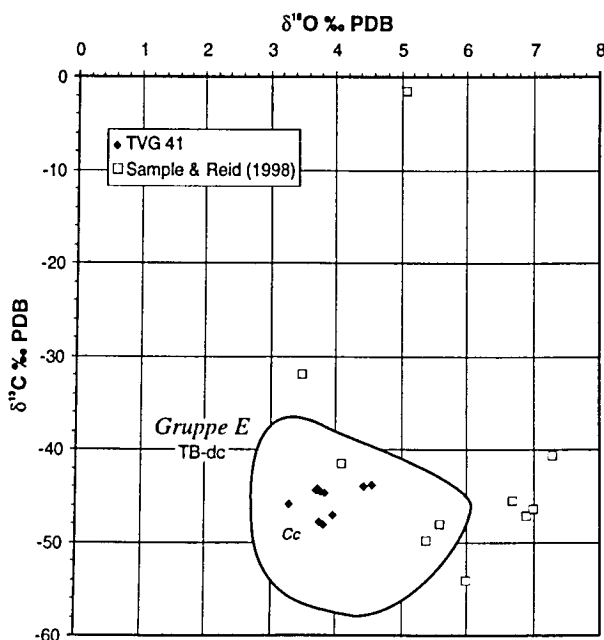
Wie sich bei weiteren Untersuchungen am SONNE-Chemoherm sowie an Station TVG 18 zeigte, ist die Beobachtung, daß Aragonit als Kristallisation im Gleichgewicht zu den rezenten thermischen und isotopischen Bedingungen entsteht und Mg-Calciten für diese Bedingungen 'zu schwere'  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweist, ein generelles Phänomen bei aragonitsch/Mg-calcitisch zementierten Karbonaten des Hydrate Ridge. Wahrscheinlich ist dies mit einer zeitlich begrenzten Zersetzung von Gashydrat und einer daran gekoppelten Präzipitation von Mg-Calcit in oberflächennahen Sedimentbereichen zu erklären (Kap. 6.7.4).

**Extrem schwere Sauerstoffisotope eines ungewissen Ursprungs: Gruppe F**

Die sich im Sauerstoff durch extrem schwere Werte (11,05 bis 14,89 ‰ PDB) abgrenzenden Proben der Gruppe F entsprechen petrographisch den Klasten zweier Tonklastbreccien (TB-dc; TVG 36-2 N und O), unregelmäßig wolkig zementierten Bereichen der Proben TVG 36-1 H und S (M-tk; IBC-d) sowie einem aragonitischen Klast der Probe 36-1 Q (IBC-d). Die mineralogisch sehr heterogene Zusammensetzung mit zusätzlichem reinen Dolomit (36-2 O) sowie Hoch-Mg-Calcit, Protodolomit und Dolomit als Mineralgemisch verweist auf andere nicht mineralogisch bedingte Prozesse, die diese extremen Sauerstoffwerte bewirkten. Für die reine Dolomitprobe von TVG 36-2 O (14,89 ‰; korrigiert auf 13,26 ‰ nach Kap. I.6 im Anhang), dessen mineralogisch identische Matrix um 8 ‰ leichter ist, folgt nach CLAYTON et al. (1968; [3.14]) eine Bildungstemperatur von theoretisch  $-8,3^{\circ}\text{C}$  ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}} 0$  ‰ SMOW) oder ein  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Porenwassers von 4 ‰ SMOW bei  $4,5^{\circ}\text{C}$ . Noch niedrigere Temperaturen und größere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wasser ergeben sich aus der aragonitischen Subprobe des Handstücks Q von TVG 36-3, von dem weitere Subproben in die Gruppe E fallen. Negative Temperaturen können nicht der Grund für so schwere O-Isotopenwerte sein, so daß andere geochemische und daran gekoppelte isotopische Fraktionierungsprozesse vorliegen müssen, deren Mechanismen nicht geklärt werden konnten. Unabhängig davon verweisen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wiederum auf ein durch die Oxidation von Methan beeinflusstes Porenwasser.

**TVG 41, methanbeeinflusste Karbonate calcitischer Zusammensetzung: Gruppe E**

Die aufgrund ihrer leichten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ( $-44,07$  bis  $-48,08$  ‰ PDB) als methanbeeinflusst zu charakterisierenden Proben der Station TVG 41 (TB-dc) fallen mit Sauerstoffisotopenwerten zwischen 3,30 und 4,55 ‰ PDB in das Feld der Gruppe E (Abb. 6.16). Mineralogisch bestehen die ausschließlich von Tonklastbreccien (Typ TB-dc) stammenden Proben aus mikritischem Tief-Mg-Calcit (3 - 8 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) und deuten hierdurch auf Umkristallisationen einer metastabilen Hoch-Mg-Calcitphase hin.



**Abb. 6.16:** Isotopenwerte von TVG 41 im  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm fallen in das Feld der Gruppe E. Von SAMPLE & REID (1998) analysierte Proben des gleichen Gebietes an der Ostflanke des nördlichen Hydrate Ridge (Abb. 2.11) zeigen eine weit größere Streubreite.



Berechnungen der Bildungstemperatur im Äquilibrium zum Wasser (0 ‰ SMOW) ergeben unter Berücksichtigung des  $\text{MgCO}_3$ -Anteils ([3.10]) mit 2,28 bis 1,35°C niedrigere Temperaturen, als in 980 m Wassertiefe anzunehmen sind. Eine Abschätzung der Bodenwassertemperatur von ca. 3,7°C erfolgte aus Abb. 6.32 (dazu siehe Bildunterschrift).

Für die fünf Analysen mit einem  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert um 3,7 ‰ (4 %  $\text{MgCO}_3$ ) ergibt sich bei 3,7°C für ein im Gleichgewicht stehendes Wasser ein Sauerstoffisotopenwert von 0,47 ‰ SMOW, der möglicherweise durch eine Zersetzung von Gashydrat verursacht sein könnte. Diesen Prozeß beschreiben SAMPLE & REID (1998) für Analysen von Proben der gleichen Lokation (Abb. 6.16). Zusätzlich weisen ihre Proben eine komplexere, auch dolomitische Karbonatzusammensetzung auf, was die Autoren neben kälteren Bodenwassertemperaturen als weiteren möglichen Grund für die schweren und stärker streuenden Sauerstoffisotopenwerte anführen.

### 6.3.2 Typisch leichte C-Isotope eines methanbeeinflussten Milieus: SONNE-Chemoherm

Isotopenanalysen des SONNE-Chemoherms fallen zum Großteil in den Bereich der Gruppe E, und nur einige Analysen fallen in die Felder der **Gruppen C und D** (Abb. 6.17). Die für Gruppe C typischen Proben bestehen überwiegend aus Dolomit oder einem Dolomit/Protodolomit-Gemisch und zeigen die dafür charakteristischen schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte (Kap. 6.5.1).

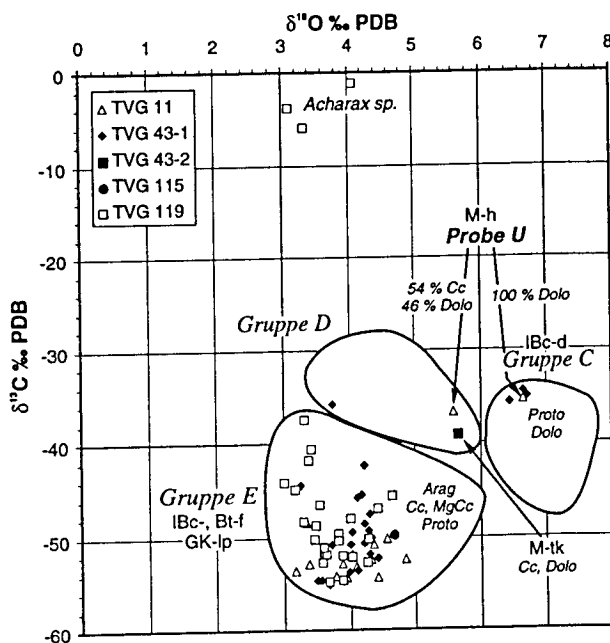


Abb. 6.17:  $\delta^{13}\text{C}/\delta^{18}\text{O}$ -Diagramm mit Analysen von Karbonaten des SONNE-Chemoherms sowie von einzementierten Muschelschalen (*Acharax sp.*).

Besonders deutlich wird die Abhängigkeit der Sauerstoffisotopie von der mineralogischen Zusammensetzung an Probe U von TVG 11 (M-h), deren äußerer dolomitisch umkristallisierter Oxidationsrand (Gruppe C) einen um 1,05 ‰ schwereren Wert zeigt als der zu 54 Gew.% aus Calcit bestehende innere Gesteinsbereich (Gruppe D; Abb. 6.17). Mineralogisch und isotopisch sehr ähnlich zu dieser Subprobe fallen die Werte der Analyse von TVG 43-2 (M-tk) ebenfalls in Gruppe D zusammen mit denen einer calcitischen Probe von TVG 43-1 (IBc-d), welche sich aufgrund der Mineralogie im  $\delta^{18}\text{O}$  abhebt (Abb. 6.17). Für alle Proben der Gruppen C und D kann analog zu den gleichen Gruppen des ALVIN-



Die einzige analysierte Probe von *TVG 115* einer für diese Station typischen figurativen Bioturbationsspur weist entsprechend ihrer Zusammensetzung aus Hoch-Mg-Calcit (78 Gew.%), Protodolomit (18 Gew.%) und Calcit etwas schwerere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte bei einem deutlich methanbeeinflussten C-Isotopensignal (-49,78 ‰ PDB) auf.

Mit einer dem TV-Greifer 11 ähnlichen Schwankungsbreite im  $\delta^{18}\text{O}$ , aber einer deutlich größeren Variabilität im  $\delta^{13}\text{C}$  fallen Proben des *TV-Greifens 119* fast in den gesamten Bereich der Gruppe E. Wie für TVG 11 zeigt sich eine gute Korrelation zwischen dem Aragonitgehalt der Proben (Typ IBC-d und -p) und den Sauerstoffisotopenwerten (Abb. 6.18 B). Lediglich eine Probe weist einen höheren Protodolomitgehalt von 17 Gew.% auf, während in den übrigen neben Spuren von Protodolomit und Dolomit überwiegend Aragonit (75 - 100 Gew.%) und Hoch-Mg-Calcit gefunden wurden. Mit einem  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 0 ‰ SMOW bei 4,55°C entspricht die Aragonitphase (3,47 ‰ PDB  $\delta^{18}\text{O}$ ) einer Oberflächenbildung unter rezenten Bedingungen. Typischerweise deutet das hypothetische Mg-Calcit-Endglied (6,52 ‰ PDB  $\delta^{18}\text{O}$ ; 14 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) der 'Mischungsreihe' mit -6,1°C bei 0 ‰ SMOW oder 2,9 ‰ SMOW bei der gemessenen Bodenwassertemperatur von 4,55°C auf ein deutlich an  $^{18}\text{O}$  angereichertes Porenwasser während der Kristallisation hin. Erneut zeigt sich auch hier keine Korrelation zwischen der Mineralzusammensetzung und den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten.

Zusätzlich zu den Untersuchungen an reinen Zementen und mikritischen Karbonatbereichen wurden einzementierte Muschelschalen beprobt (*Acharax sp.*; Proben M2, M3, M4; Tabelle im Anhang), die sich durch schwere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (-1,16 bis -5,86 ‰ PDB) bei 'normalen'  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (3,10 bis 4,07 ‰ PDB) von den methanbeeinflussten, anorganisch gefällten Karbonatphasen abheben (Abb. 6.17). Abgesehen von möglichen 'Vital-Effekten' belegen die leichteren zwei  $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen der Muschelschalen bei 4,55°C nach der klassischen Fraktionierungsgleichung von CRAIG & GORDON (1965; 'für biogenen Calcit') einen Isotopenwert des Wassers von -0,1 ‰ SMOW und nach FRIEDMAN & O'NEIL (1977; [3.10]) von 0,42 ‰ SMOW. Für den schwereren Wert von 4,07 ‰ PDB folgt nach CRAIG et al. (1965) ein Wasser mit 0,71 ‰ SMOW, respektive 1,22 ‰ SMOW nach Gleichung [3.10].

In Abhängigkeit davon, welche Fraktionierungsgleichung verwendet wird, scheint das Schalenmaterial der isotopisch leichteren Schalenproben mehr oder weniger im Gleichgewicht zum Bodenwasser gebildet worden zu sein. Für die isotopisch signifikant zu schwere und wahrscheinlich nicht durch niedrigere Temperaturen zu erklärende Schalenanalyse (bei  $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$  0 ‰ SMOW folgt nach CRAIG & GORDON (1965) 1,96°C; nach FRIEDMANN & O'NEIL (1977; [3.10]) -0,49°C) muß dagegen eine isotopische Veränderung des Poren-/Bodenwassers und damit des geochemischen Milieus des Lebensraums der Muschel angenommen werden.

### 6.3.3 Mineralogisch bedingte schwere O-Isotope am Geröll-Komplex

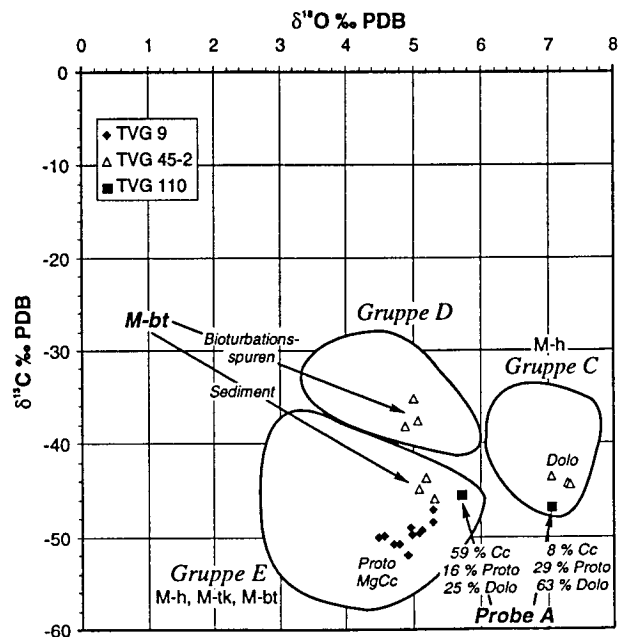
Die ausschließlich an mikritischen Mudstones (M-h, M-tk, M-bt) vorgenommenen Isotopenanalysen fallen als reine Dolomite (TVG 45-2) oder dolomitreiche Proben (TVG 110) aufgrund der mineralogisch bedingten größeren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten in die Gruppe C (Abb. 6.19). Hierbei zeigt sich für die dolomitreichere



äußere Oxidationszone der Proben von **TVG 110** wie für Probe U von TVG 11 (Abb. 6.17) ein im Vergleich zum calcitischen inneren Bereich schwereres O-Isotopensignal.

Zusätzlich zu den reinen Dolomiten fallen von Station **TVG 45-2** je drei Analysen der Probe A (M-bt) in die Gruppen D und E (Abb. 6.19). Das von 2 mm breiten, dunklen Bioturbationspuren durchzogene Handstück zeigt für diese an organischer Substanz reicheren Bereiche um ca. 9 ‰ leichtere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (Gruppe D) relativ zum umgebenden und mineralogisch gleich zementierten Sediment (77 Gew.% Calcit; 23 Gew.% Protodolomit). Diese Unterschiede sind wahrscheinlich auf höhere Anteile von methanotroph gebildetem  $\text{CO}_2$  in den Sedimentbereichen (im  $\delta^{13}\text{C}$  isotopisch leichter) und direkt aus der organischen Substanz der Bioturbationsspuren gebildetem  $\text{CO}_2$  zurückzuführen. Dies macht deutlich, daß sich durch inhomogene  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte im Sediment unterschiedliche geochemische Milieus ergeben, in denen sich das C-Isotopensignal auf kurzen Distanzen verändern kann.

Station **TVG 9** (M-bt und M-h) unterscheidet sich im Kohlenstoffisotope durch kleinere Werte zwischen -47,14 und -51,94 ‰ PDB von TVG 45-2, ist diesem im Sauerstoff jedoch ähnlich. Für die aus Calcit, Hoch-Mg-Calcit und Protodolomit bestehenden Mudstones zeigt sich keine Korrelation zwischen der mineralogischen Zusammensetzung und den Isotopenwerten.



**Abb. 6.19:** Isotopenanalysen mikritischer Mudstones vom Geröll-Komplex zeigen im Vergleich zu aragonitisch/calcitischen Proben der Gruppe E des SONNE-Chemoherts schwerere Sauerstoffisotopenwerte.

Insgesamt weisen die  $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen aller Proben mit Werten deutlich unter -35 ‰ PDB auf einen signifikanten Einfluß von Methan am gelösten und für die Karbonatfällung benutzten  $\Sigma\text{CO}_2$ -Pool hin. Dagegen lassen die Sauerstoffisotope der Gruppe C die für dolomitische Proben typischen schweren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte erkennen. Berechnungen der Isotopenzusammensetzung eines im Gleichgewicht zu den reinen Dolomitproben von TVG 45-2 (7,23 ‰ PDB) stehenden Wassers ergeben unter Berücksichtigung der analytisch bedingten zu schweren Sauerstoffwerte (Kap. 6.I im Anhang) und einer Bodenwassertemperatur am Geröll-Komplex von 4,55°C (EXPLOS 5; Abb. 6.6) nach CLAYTON et al. (1968; [3.14a]) einen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von ca. -3,5 ‰ SMOW oder eine Entstehung bei 16,9°C, wenn 0 ‰ SMOW als Isotopenwert des Wassers angenommen wird. Ein so negatives Porenwasser ist an der Sedimentoberfläche

nicht denkbar, so daß eine der Dolomitkristallisation entsprechende Genese in größerer Tiefe bei höheren Temperaturen und einem größeren Mg/Ca-Verhältnis anzunehmen ist (PISCIOLO & MAHONEY, 1981; KELTS & MCKENZIE, 1982; HOEFS, 1987). Für eine ebenfalls mögliche Kristallisation als primäre Protodolomitphase folgt nach IRWIN (1980, [3.15a]) ein  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers von -0,44 ‰ SMOW. Solche Werte können auch im oberflächennahen Sediment auftreten (TVG 18; Tab VI.5), stellten sich bei ODP-Bohrung 892 jedoch erst in ca. 80 m Sedimenttiefe ein (Abb. 6.12). Aus der in Abb. 6.13 dargestellten Beziehung zwischen den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten verschiedener Karbonatphasen und der Sedimenttiefe kann für eine als Dolomit kristallisierte Phase eine Genese in ca. 190 m Tiefe angenommen werden, während für Protodolomit eine Bildung schon in ca. 40 m Tiefe im Gleichgewicht erfolgt sein könnte.

Für die um den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 5 ‰ PDB streuenden übrigen Isotopenwerte der Gruppen D und E (Abb. 6.19) lassen sich aufgrund ihrer komplexen Karbonatmineralogie nur eingeschränkt mögliche Bildungstemperaturen oder Isotopenwerte des Wassers berechnen. Ausgehend von der Mg-calcitischen Probe L von TVG 9 (4,49 ‰ PDB; 18 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) mit einer theoretischen Genese bei 1,96°C ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$  0 ‰ SMOW) oder einem Isotopenwert des Wassers von 0,64 ‰ SMOW (bei 4,55°C) deutet sich auch für die anderen Analysen ein Wasser mit etwas schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten an.

#### 6.3.4 Sr-Isotopenverhältnisse verweisen auf einen überwiegend rezenten Meerwassereinfluß

Für die Untersuchung des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses wurden reine Aragonite sowie zementiertes Sediment von ausgewählten Proben der drei Karbonat-Komplexe analysiert (Tab. VI.2). Sie lassen überwiegend nur geringe Abweichungen (0,709191 bis 0,709120; 16 bis -55 ppm  $\Delta^{87}\text{Sr}$ ) vom rezenten Meerwasserhältnis erkennen (Tab VI.2), mit einem 'maximal quartären' Alter relativ zur historischen Variation des Sr-Isotopenverhältnisses im Ozean (Abb. 3.6). Hierdurch verweisen sie auf ein Porenwassermilieu, das nicht maßgeblich durch tief aufsteigende Fluide oder starke Wechselwirkungen und Lösungsprozesse mit dem und im Sediment beeinflusst wurde.

Station Handstück	Typ	Probe	Aufbereitung	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2$ sigma ppm	$\Delta^{87}\text{Sr}$ ppm
ALVIN-Chemoherm						
TVG 36-1 Q	IBC-d	Sedimentflaser	Essigsäure	0,709133	8	-42
		dunkler Klast	Essigsäure	0,709126	8	-49
		Arag K15	HCl	0,709159	8	-16
TVG 36-2 E	FG	ges	Essigsäure	0,708320	8	-855
TVG 36-2 N	TB-dc	ges	Essigsäure	0,708853	8	-322
TVG 36-4 B	TB-up	ges	Essigsäure	0,709175	8	0
TVG 36-4 Z	TB-up	Arag K4	HCl	0,709128	8	-47
		Arag K12	HCl	0,709170	8	-5
		Arag K13	HCl	0,709148	8	-27
		Arag K14	HCl	0,709133	8	-42
		Arag K5	HCl	0,709153	8	-22
TVG 36-4 M	TB-up	Arag K8	HCl	0,709152	8	-23
TVG 36-4 E	TB-up	Arag K8	HCl	0,709191	10	16
		Arag K8	HCl	0,709162	9	-13
TVG 36-5 B	M-ik	Arag K16	HCl	0,709162	9	-13
TVG 36-5 I	IBC-p	Arag K17	HCl	0,709170	10	-5
Ostflanke nördlicher Gipfel						
TVG 41 B1	TB-dc	Matrix	Essigsäure	0,708804	8	-371
SONNE-Chemoherm						
TVG 11 T	IBC-p	Sediment	Essigsäure	0,709136	8	-39
TVG 119 F	IBC-p	Arag K6	HCl	0,709189	8	14
TVG 119 AB	IBC-p	Arag K7	HCl	0,709169	10	-6
		Arag K7	HCl	0,709145	9	-30
		Arag K9	HCl	0,709166	8	-9
		Arag K10	HCl	0,709153	8	-22
		Arag K11	HCl	0,709153	8	-22
Geröll-Komplex						
TVG 9 C	M-h	ges	Essigsäure	0,709129	8	-46
TVG 9 L	M-ik	hart	Essigsäure	0,709151	8	-24
TVG 110 A	M-h	grauer Innenb.	Essigsäure	0,709120	8	-55
		gelber Außenb.	Essigsäure	0,709152	8	-23

**Tab.VI.2:** Sr-Isotopenverhältnisse an Karbonaten des nördlichen Hydrate Ridge. Um eine Kontamination durch das Lösen nicht-karbonatischer Mineralphasen zu verhindern, wurden Proben aus mikritisch zementiertem Sediment in Anlehnung an SAMPLE & KOPF (1995) mit Essigsäure aufbereitet.

Von diesen überwiegend reinen Aragonitproben grenzt sich eine reine Hoch-Mg-Calcitprobe, eine dolomitreiche Probe des ALVIN-Chemoherm sowie eine calcitische Probe von TVG 41 durch kleinere Sr-Isotopenverhältnisse ab (Tab. VI.2). Hypothetisch entsprächen diese Werte einer Meerwasserzusammensetzung vor ca. 13 - 14 oder 23 Ma (Abb. 3.6). Vergleichend zeigt sich in den Sr-Analysen des Porenwassers von ODP-Bohrung 892 (KASTNER et al., 1995 b) eine sehr schnelle Abnahme des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses von 0,708878 bei 10 m auf 0,707718 bei 20 m Sedimenttiefe (Abb. 6.20).

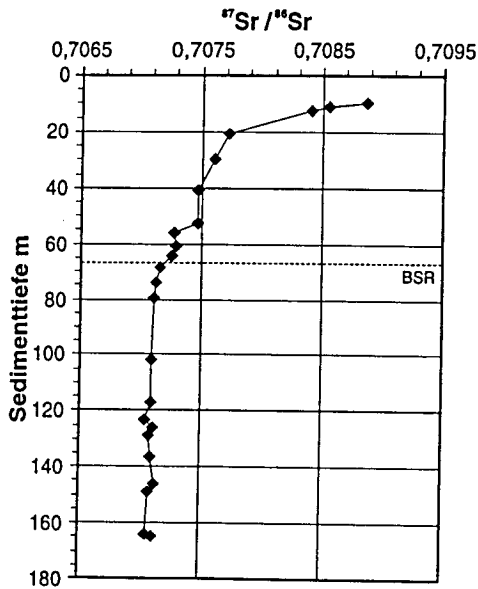


Abb. 6.20: Veränderung des Sr-Isotopenverhältnisses in ODP-Bohrung 892 (nach KASTNER et al., 1995).

SAMPLE & REID (1998) deuten dies in Bezug auf die von ihnen ebenfalls untersuchten Sr-Isotopenverhältnisse als Umkristallisationen miozäner oder jüngerer Foraminiferen, deren hoher Sr-Gehalt die Porenwasserzusammensetzung entscheidend beeinflussen könnte. Es scheint daher wahrscheinlich, daß die Genese der drei im  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis auffallenden Gesteine oberhalb der Miozänbasis (ca. 30 m Sedimenttiefe; FOURTANIER, 1995) erfolgte, oder daß fokussiert aufsteigende und das Porenwassermilieu geochemisch nur lokal verändernde Fluide verantwortlich sind für die sich abgrenzenden Sr-Isotopenverhältnisse.

#### 6.4 Karbonatgenese durch Methan-Venting und diagenetische Prozesse in einem tieferen Sedimentstockwerk: ALVIN-Chemoherm

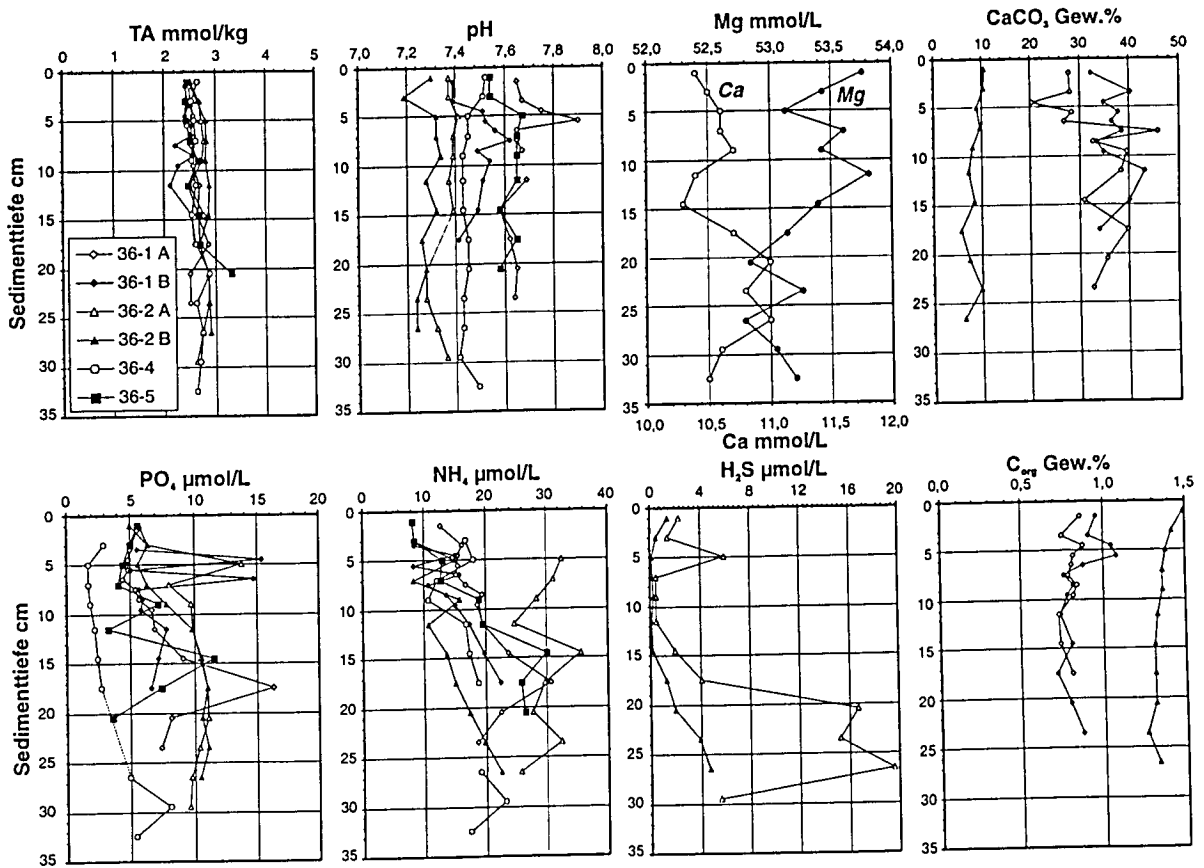
Im Vergleich zu den übrigen Karbonat-Komplexen am nördlichen Hydrate Ridge und zur TV-Greifer-Station 18 verweisen die petrographisch recht verschiedenen Gesteine zusammen mit ihren z.T. extremen Kohlen- und Sauerstoffisotopen auf sehr unterschiedliche geochemische Milieus bei der Karbonatgenese. Auskünfte über die diagenetischen Prozesse der tieferen Sedimentstockwerke können aus den geochemischen Untersuchungen der ODP-Bohrung 892 abgeleitet werden, während die Porenwasseranalysen der TV-Greifer das lokale oberflächennahe und rezente Milieu der Beprobungspunkte darstellen.



#### 6.4.1 Oberflächennahe und tiefreichende Porenwasseranalysen: TVG-Stationen und ODP-Bohrung 892

##### *Keine rezente Karbonatgenese und suboxische Bedingungen im oberflächennahen Sediment*

Die zur geochemischen Charakterisierung des oberflächennahen Sediments durchgeführten Porenwasseranalysen an den vier TV-Greifer Stationen (SUESS & BOHRMANN, 1997) verweisen mit einer im Vergleich zum SONNE-Chemoherm oder dem Geröll-Komplex wesentlich geringeren Gesamtalkalinität (TA; ca. 2,5 mmol/kg; Abb. 6.21) auf eine geringere Karbonatübersättigung und fehlende rezente Karbonatbildung. Ähnliches zeigen auch die niedrigeren pH-Werten zwischen 7,2 und 7,7. Zusammen mit den gegenüber der bodennahen Wassersäule (10,4 mmol/L; SUESS & BOHRMANN, 1997) nicht abgereicherten Ca-Konzentrationen von ca. 10,5 mmol/L kann eine rezente Karbonatkristallisation innerhalb der obersten 35 cm der Sedimentsäule zur Zeit der Probennahme für alle Stationen weitgehend ausgeschlossen werden. Die sich an Station TVG 36-4 andeutende mäßige inverse Korrelation zwischen Ca und Mg verweist möglicherweise auf eine Umkristallisation zu Mg-reicheren Karbonatphasen. Aufgrund der sich absolut jedoch nur wenig ändernden Konzentrationen kann dies nicht als sicher angenommen werden, da die Bildung authigener Tonminerale wie Smectit ebenfalls zu einer Abnahme der Mg-Konzentration führt.



**Abb. 6.21:** Porenwasserdaten der vier TV-Greifer am ALVIN-Chemoherm verweisen nur untergeordnet auf sulfatreduzierende Bedingungen und lassen keine Hinweise auf eine rezent aktive Karbonatkristallisation erkennen. Möglicherweise ist es der durch erhöhte PO<sub>4</sub>-Konzentrationen angezeigte aerobe Umsatz organischer Substanz und die daraus resultierenden sauren Bedingungen, die eine Karbonatbildung unterdrücken. Das im Gegensatz zu den anderen Karbonat-Komplexen deutlich weniger reduzierte Milieu zeigt sich in den um den Faktor 1000 niedrigeren ΣH<sub>2</sub>S-Konzentrationen.

In Bezug auf ein aktives Venting lassen die geringen  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen zumindest für die Station TVG 36-2 (0 - 20  $\mu\text{mol/L}$ , Abb. 6.21) kein rezentes Ausströmen methanhaltiger Fluide vermuten, da die anaerobe Oxidation von Methan ein stärker reduzierendes und  $\text{H}_2\text{S}$ -reicheres Porenwassermilieu bewirken würde. Dies zeigt sich an den übrigen Karbonat-Komplexen sowie bei TVG 18 mit bis zu 1000-fach höheren  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen. Für die beprobten Lokationen am ALVIN-Chemoherm kann vielmehr aus den relativ zur bodennahen Wassersäule (3,4  $\mu\text{mol/L}$ ; SUESS & BOHRMANN, 1997) erhöhten und mit der Tiefe zunehmenden Phosphat-Gehalten auf eine aerobe Umsetzung von organischer Substanz geschlossen werden. Dies scheint aufgrund der hohen  $\text{C}_{\text{org}}$ -Gehalte im Sediment recht wahrscheinlich und wirkt durch die Bildung von  $\text{CO}_2$  ([3.4] in Abb. 3.3) einer Karbonatkristallisation entgegen (RITGER et al., 1987; PAULL et al., 1995).

**Generell** ergibt sich daraus für die beprobten Bereiche am ALVIN-Chemoherm ein nicht durch methanhaltige Fluide charakterisiertes Porenwassermilieu, wie es sonst für aktive Cold Vent-Bereiche am Hydrate Ridge charakteristisch ist. Weiter zeigt sich, daß rezent durch eine wahrscheinlich aerobe Zersetzung organischer Substanz eine - wenn überhaupt - nur sehr untergeordnete Karbonatfällung zu erwarten ist, die nichts mit einer für Methan-Venting typischen Präzipitation gemein hat.

#### **Biogene Methanogenese und störungsfokussierter Aufstieg thermogener Kohlenwasserstoffe**

In tieferen Sedimenteinheiten zeigt sich bei ODP-Bohrung 892 (Abb. 6.22) bereits in 10 m Tiefe eine starke Zunahme der Gesamtalkalinität auf ca. 20 mmol/kg. Entgegengesetzt nimmt Sulfat ebenso schnell bis an die Nachweisgrenze ab (hier nicht dargestellt; WHITICAR et al., 1995).

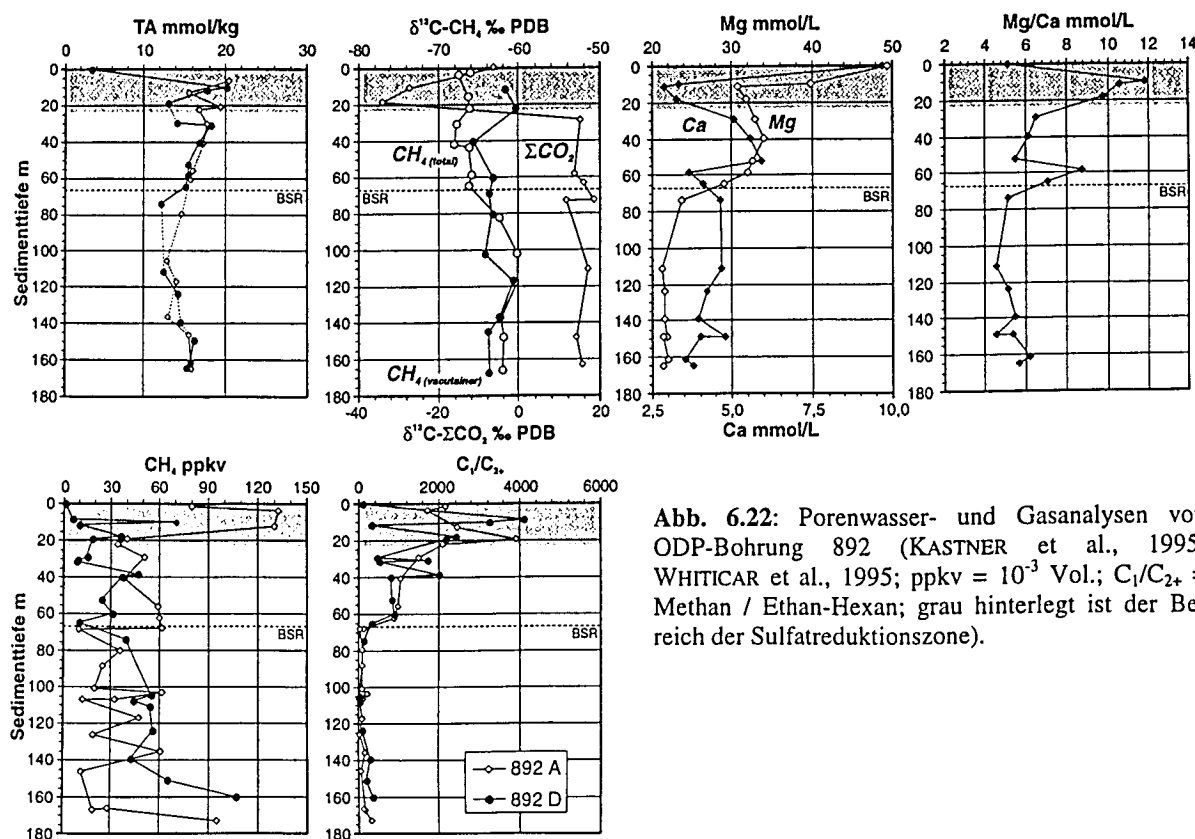


Abb. 6.22: Porenwasser- und Gasanalysen von ODP-Bohrung 892 (KASTNER et al., 1995; WHITICAR et al., 1995; ppkv =  $10^{-3}$  Vol.;  $\text{C}_1/\text{C}_{2+}$  = Methan / Ethan-Hexan; grau hinterlegt ist der Bereich der Sulfatreduktionszone).

Dieses ist auf einen anaeroben Umsatz der - bedingt durch eine relativ langsame Sedimentation klastischen Materials - stärker akkumulierten organischen Substanz (KASTNER et al., 1995 b) und des aufsteigenden Methans zurückzuführen, wodurch gleichzeitig die Alkalinität durch die Freisetzung von  $\text{HCO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  erhöht wird ([3.3]). Die im Gegensatz zu den Oberflächenproben der übrigen beprobten Gebiete eher moderat ausfallende Erhöhung der Alkalinität wird nach KASTNER et al. (1995 b) durch eine ständige Karbonatpräzipitation verursacht, die oberhalb von 10 m zu einer drastischen Erniedrigung der Ca-Konzentration und einer Erhöhung des Mg/Ca-Verhältnisses führt (Abb. 6.22). Die leichte Abnahme der Alkalinität mit zunehmender Tiefe ist dagegen auf den fermentativen Umsatz von  $\text{HCO}_3^-$  bei der Methanogenese zurückzuführen (WHITICAR et al., 1995).

Ganz klassisch zeigt sich unterhalb der bei ca. 25 m Tiefe endenden Sulfatreduktionszone (auch angezeigt durch eine Abnahme der  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von ca. 10.000 auf 10 ppmv; WHITICAR et al., 1995) die beginnende Methanbildung in einem starken positiven Versatz der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im gelösten Kohlenstoff von ca. -36 auf 15 ‰ PDB. WHITICAR et al. (1995) beschreiben aus diesem Bereich sogar  $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen mit Werten von bis zu 28 ‰ PDB, wie sie auch bei den Isotopenanalysen der Gruppe A am ALVIN-Chemoherm gefunden wurden. Die Bildung von Methan ist dabei durch generell sehr hohe Konzentrationen belegt, die in Bohrung 892 A oberhalb von 20 m Sedimenttiefe auch von der Zersetzung der hier erbohrten Gashydrate abzuleiten sind.

Wie für biogenes Methan typisch, weisen die C-Isotopenanalysen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -60 und -68 ‰ PDB auf und heben sich so gegen ein mögliches thermogenes Methan ab (Kap. 3.1.2). Dennoch zeigt sich durch die deutliche Verringerung des  $\text{C}_1/\text{C}_{2+}$ -Verhältnisses ein Einfluß thermogen entstandener Kohlenwasserstoffe (WHITICAR et al., 1995), die aus Tiefen > 1 km durch einen für den nördlichen Hydrate Ridge charakteristischen Fluidtransport entlang von Störungen (WESTBROOK et al., 1994; CARSON et al., 1995; KASTNER et al., 1995 b; WHITICAR et al., 1995) in höhere Sedimentbereiche aufsteigen. Ebenfalls mit aufsteigendes gelöstes Ca wirkt dabei einer weiteren Zunahme des Mg/Ca-Verhältnisses entgegen (KASTNER et al., 1995 b), obwohl für den schnellen Rückgang der hohen Mg/Ca-Verhältnisse zwischen 10 und 55 m (Abb. 6.22) wahrscheinlich auch Dolomitierungsprozesse verantwortlich sind.

**Generell** sind die das Venting beeinflussenden diagenetischen Prozesse am Hydrate Ridge durch einen moderaten geothermischen Gradienten bedingt und in Folge von einer bakteriell kontrollierten Zersetzung organischer Substanz gesteuert (KASTNER et al., 1995 b). Dies führt zu einem raschen Verbrauch von Sulfat und der Genese von biogenem Methan, dem durch einen störungsfokussierten Fluidtransport thermogen gebildete Kohlenwasserstoffe von unten zugemischt werden (WHITICAR et al., 1995). Die durch methanotrophe Vorgänge initiierte Karbonatfällung oberhalb von ca. 10 m Sedimenttiefe führt zu einer starken Abnahme der Ca-Konzentration und fördert zusammen mit der Abwesenheit von Sulfat und der starken Karbonatübersättigung die Bildung von Dolomit als typische Karbonatphase am nördlichen Hydrate Ridge (SAMPLE & REID, 1998).



#### 6.4.2 Verschiedene Milieus bei der Karbonatgenese am ALVIN-Chemoherm und am gesamten Hydrate Ridge

Die am ALVIN-Chemoherm geborgenen Gesteinstypen der homogenen und tektonisch beanspruchten dolomitischen Mudstones (M-h und M-tk), der ausschließlich hier vorkommenden dolomitisch/calcitischen sowie aragonitisch zementierten Tonklastbreccien (TB-dc und TB-ap) und der Chemoherm-typischen Internbreccien (IBc-p und IBc-d) können einer Bildung nahe oder an der Oberfläche sowie einer z.T. recht tiefen Bildung im Sediment zugeordnet werden. Das für die hier auftretenden Gesteine dargestellte Genesemilieu gilt ebenso für Karbonate des gleichen Typs an den anderen beiden Karbonat-Komplexen, so daß sie dort kürzer dargestellt werden.

##### *Dolomitische Mudstones (M-h, M-tk) eines tieferen methanogenen Milieus*

Schon durch ihr Gefüge belegen die dicht zementierten mikritischen Mudstones mit ihren z.T. deutlich ausgebildeten Spuren tektonischer Bewegungen (Fiederspalten, Klüfte und Zerscherungen) eine tiefer im Sediment erfolgte Bildung und postgenetische Beanspruchung. Die bei den Isotopen-Gruppen A und B ausschließlich durch Dolomit dominierte Mineralogie weist zudem auf eine Karbonatfällung unter stark reduzierenden Bedingungen und hohem Mg/Ca-Verhältnis hin (BAKER & KASTNER, 1980; Kap. 3.1.1; KASTNER et al., 1995 b). Solche Bedingungen zeigen sich im Porenwasserprofil von ODP-Bohrung 892 bereits unterhalb von 10 - 20 m Sedimenttiefe, da durch die oberhalb davon ablaufenden methanotrophen Prozesse Sulfat bis an die Nachweisgrenze abgereichert ist (WHITICAR et al., 1995). Ebenso zeigt sich - aufgrund der Fällung Ca-reicher Karbonatphasen - in 10 m Tiefe ein starker Anstieg des Mg/Ca-Verhältnisses, dessen Rückgang bis in 50 m Tiefe zusammen mit einem Anstieg der Ca-Konzentration Dolomitierungsprozesse anzeigt. Zudem wird nach LIPPMANN (1973) die Dolomitbildung durch eine erhöhte Alkalinität gefördert, so daß aus den Porenwasserdaten von ODP-Bohrung 892 für eine Dolomitbildung, sei es als Umkristallisation oder sogar als primäre Fällung, ideale Voraussetzungen abgeleitet werden können.

Die Entstehung der C-Isotopenwerte der Gruppe A (Abb. 6.11) ist, wie in Kap. 6.3.1 dargestellt, an ein Milieu gebunden, in dem der gelöste (residuale) CO<sub>2</sub>-Pool durch methanogene Prozesse signifikant am schweren Kohlenstoffisotop angereichert ist. Solche Bedingungen zeigen sich in Bohrung 892 unterhalb der Sulfatreduktionszone durch  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte, die nach WHITICAR et al. (1995) bis zu +25 ‰ PDB ansteigen können. Im Vergleich dazu entsprechen die Gesteine der Gruppe B einem etwas flacheren geochemischen Milieu, in dem an der Basis der Sulfatreduktionszone die beginnende Oxidation von Methan eine Erniedrigung der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte im gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  bewirkt. Zusammen mit den für beide Gruppen anzunehmenden höheren Kristallisationstemperaturen (7 bis 30°C; Kap. 6.3.1) ergibt sich, daß die homogenen und tektonisch beanspruchten Mudstones der Gruppen A und B in einem geochemischen Milieu entstanden sind, wie es in ODP-Bohrung 892 unterhalb von 20 m Sedimenttiefe nachgewiesen ist. Da insbesondere für die Gesteine des Typs M-tk eine Genese in der Nähe von Störungen, wie sie in Bohrung 892 durchteuft und seismisch detektiert wurden (Abb. 3.11), anzunehmen ist, kann durch aufsteigende Fluide die Diageneseabfolge nach oben verlagert werden, so daß eine Bildung in geringerer Sedimenttiefe erfolgen kann, als aus den Porenwasserdaten von ODP-Bohrung 892 zu schließen wäre.

Gleiches gilt für die Probe L von TVG 36-2 (TB-dc), deren mit sparitischem Dolomit zementierte Extraklasten als Störungsbreccie einer offenen Kluft zu interpretieren und die daher wahrscheinlich relativ oberflächennah entstanden sind. Die um 2 ‰ leichteren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Klasten verweisen möglicherweise auf eine tiefere, bei höheren Temperaturen erfolgte Zementation, als aus dem Sauerstoffwert des Dolomitsparits abzuleiten ist. Hebungs- und Dehnungsbewegungen des Akkretionsrückens führen an Störungen auch zum Zerbrechen rigiden Gesteins und zu einem durch die Permeabilität der Störung kontrollierten schnellen Aufstieg von Fluiden auch aus größerer Tiefe (WHITICAR et al., 1995). Für einen solchen Aufstieg sprechen die vermutlich tiefer generierten positiven  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte des für die Karbonatbildung genutzten  $\text{CO}_2$  sowie der Einschluß ölartiger Kohlenwasserstoffe, die möglicherweise mit aufsteigenden thermogenen Gasen in geringere Sedimenttiefen transportiert und im primären Dolomitsparit eingeschlossen wurden. Die tektonische Hebung des Akkretionskomplexes bewirkt gleichzeitig, daß Gesteine des tieferen Untergrundes an die Meersbodenoberfläche gelangen und dort durch erosive Prozesse freigelegt werden.

#### *Umkristallisierte Tonklastbreccien (TB-dc) und Mudstones eines methanotropen Sedimentmilieus*

Durch ihre überwiegend dolomitische Mikritzementation deutet sich für die Tonklastbreccien und homogenen Mudstones der Isotpen-Gruppe C (Abb. 6.11) ebenfalls eine Genese in einem sehr sulfatarmen Milieu mit leicht erhöhten Temperaturen an (max.  $10^\circ\text{C}$ ). Im Gegensatz zum methanogenen Milieu der oben beschriebenen Gesteine belegen die negativeren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte einen größeren Anteil von oxidiertem Methan am gelösten  $\text{CO}_2$ -Pool ( $> 32\%$ ; Kap. 6.3.1) und deuten auf methanotrophe Prozesse hin, wie sie innerhalb der Sulfatreduktionszone zu erwarten sind. Die gemischte Karbonatmineralogie aus Tief-Mg-Calcit und Dolomit der homogenen Mudstones von Station TVG-36-1 deutet auf einen höheren Diagenese-grad und die Umkristallisation einer primären Hoch-Mg-Calcitphase hin. Wahrscheinlich erfolgte deren primäre Bildung in einem oberflächennahen und weniger reduzierenden Milieu, mit einer sich anschließenden Versenkung und Umkristallisation in 'mittleren' Bereichen der Sulfatreduktionszone.

Ähnliches scheint für die dolomitisch zementierten Breccien der Station TVG 36-2 mit ihren z.T. sekundären Störungsgefügen wie zerscherten Klasten und Fiederspalten belegt zu sein. Die im Gefüge identischen, jedoch überwiegend Mg-calcitisch oder aragonitisch zementierten Tonklastbreccien der Gruppe E entsprechen wahrscheinlich den primären Bildungen einer durch Störungen und möglicherweise kleinere Rutschungen entstandenen Breccie. Für die sekundäre Breccierung und Zementation der entstandenen Brüche und Risse mit Dolomit muß ein tieferes Diagenese und Sedimentstockwerk angenommen werden, wo es entlang von Störungen zu einer Zerschierung rigider Gesteine und zur Dolomitfällung / -umkristallisation kommen kann (Mg-reiche Sulfatreduktionszone). Mit einem Sr-Isotpenverhältnis von 0,708853 der Probe N von TVG 36-2 könnte nach Abb. 6.20 eine Tiefe um 10 m angenommen werden.

Generell belegen die gestörten Gesteine des Typs TB-dc tektonische Bewegungen im Untergrund und eine Zementation, die wahrscheinlich direkt auf fokussiert aufsteigende Fluide entlang von Störungen zurückzuführen ist. Ihre Lagerung an der Meeresbodenoberfläche zusammen mit den homogenen Mudstones ist wie bei den Karbonaten des methanogenen Genesemilieus wiederum auf Hebungs- und Erosionsprozesse am Akkretionsrücken zurückzuführen (dazu Kap. 6.6.3).

*Aragonitische Tonklastbreccien (TB-ap) und chemohermtypische Internbreccien (IBc-p/d) als oberflächennahe Bildungen eines methanotrophen Vent-Milieus*

Abweichend von den nicht porösen, dicht zementierten Gesteinen der vorangehend beschriebenen Genesemilieus entsprechen die aragonitischen Tonklastbreccien und chemohermtypischen Internbreccien der Isotopen-Gruppe E (Abb. 6.11) sehr oberflächennahen Bildungen. Mineralogisch deutet die überwiegende Zementation mit Aragonit, die auch bei den chemohermtypischen Internbreccien über 50 Gew.% der Karbonatphasen ausmacht (Abb. 6.4), auf weniger reduzierende Bedingungen bei der Kristallisation hin (Kap. 3.1.1). Eine anaerobe methanotrophe Methanoxidation, für die aus den negativsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (-55 ‰ PDB) ein Methan-Kohlenstoffanteil von > 56 % folgt (nach Abb. 3.4), führt zusätzlich zu einer Karbonatübersättigung des Porenwassers, welche eine - wenn auch nicht rezente - Kristallisation von Aragonit fördert.

Aufgrund der insgesamt sehr porösen und nicht kompaktierten Gefüge der Gesteine vom Typ TB-ap und IBc-d und IBc-p muß eine tiefere Versenkung und dortige Zementation ausgeschlossen werden. Das Vorhandensein eckiger, nicht zementierter Tonklasten in Handstücken der aragonitischen Tonklastbreccien setzt einen kurzen Transport von in situ zerbrochenem halbkonsolidiertem Sediment voraus, wie es an ausbeißenden Störungen durch eine kurze Aufarbeitung infolge von Slumping oder möglichen Trübestömen sowie durch eine plötzliche Freisetzung von dicht unter der Sedimentoberfläche eingeschlossenem Gas (MATSUMOTO, 1990) oder aufgestauten Fluiden bewirkt werden könnte. Auf eine möglicherweise mehrmalige Umlagerung durch Sedimentbewegungen über kurze Distanzen und eine Störung des Gefüges durch Bioturbation verweisen die chaotisch aufgebauten Chemohernbreccien und belegen eine Entstehung direkt an der Sedimentoberfläche.

In Bezug auf das geochemische Milieu scheint es daher wahrscheinlich, daß aus dem nahen Bodenwasser Sulfat ständig verfügbar ist und es trotz der Oxidation des durch Störungen bis an die Meeresbodenoberfläche gelangenden Methans nicht zu einer weitreichenden Sulfatabreicherung kommt, was eine Fällung von Mg-Calcit begünstigen würde. Für eine Kristallisation des Aragonits unter Bedingungen, wie sie rezent an der Meeresbodenoberfläche herrschen ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{Wasser}}$  0 ‰ SMOW, 4,5°C), sprechen auch die im Gleichgewicht hierzu stehenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der aragonitreichen Proben. Aus der Korrelationsgeraden zwischen den Sauerstoffisotopendaten und dem Aragonitgehalt (Abb. 6.15) folgt für die hypothetische reine Mg-Calcitphase hingegen ein relativ zu den rezenten Oberflächenbedingungen 'zu schweres' O-Isotopensignal, wie es sich generell für Mg-calcitische Proben der Gruppe E abzeichnet.

Isotopenanalysen reiner Aragonitproben des morphologisch besonders auffallenden Handstück Z von TVG 36-4 (Typ TB-ap; Tafel IV.1 I) weisen ebenfalls  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte auf, die mit einer Kristallisation in Bodenwasserbedingungen zu vereinbaren sind. Als Grund für das ausgeprägt irreguläre poröse Gefüge kann daher wahrscheinlich eine sinterähnliche Karbonatbildung an einer fokussiert auströmenden methanhaltigen Fluidquelle angenommen werden, wo es bei der Mischung mit dem Bodenwasser zur Aragonitpräzipitation kam. Im Kontext zu den an Station TVG 18 auf Biomarker untersuchten reinen Aragonitzementen (Kap. 6.7.3), die das Vorhandensein methanotropher Bakterien (in Reinkultur) eindeutig belegen, scheint eine durch Biomineralisation bestimmte Aragonitfällung sehr wahrscheinlich. Nicht deutlich zu belegen ist eine durch Gashydrate beeinflusste Gesteinsgefüge (Typ GK-BcA), obwohl die



Sediment-Aragonit-Wechselagerung an der Basis des Handstücks Ähnlichkeiten mit den typischen Gas-hydrat-Karbonaten von Station TVG 18 hat.

#### ***Calcitische Tonklastbreccien (TB-dc) an der Ostflanke des Hydrate Ridge: TVG 41***

Für die mikritische Tief-Mg-calcitische Karbonatphase der Tonklastbreccien von TVG 41 kann eine primäre Kristallisation als Hoch-Mg-Calcit in einem oberflächennahen Sedimentbereich angenommen werden, der aufgrund der negativen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte ebenfalls durch eine anaerobe Methanoxidation geprägt zu sein scheint. Die Umkristallisation zu Tief-Mg-Calcit ist dabei nicht von einer Veränderung des geochemischen Milieus abhängig, sondern entspricht einer mit der Zeit erfolgenden diagenetischen Umwandlung. Als Zementations- und petrographisches Bildungsmilieu scheint daher ein nicht zu stark an  $\text{SO}_4$  und Ca abgereicherter Sedimentbereich der Sulfatreduktionszone nahe einer oberflächlich ausbeulenden Störung möglich zu sein.

Der durch zwei aufeinander zu einfallende Störungen gekennzeichnete Bereich von Station TVG 41 (Abb. 2.11) ist durch Untersuchungen von SAMPLE & REID (1998) zusätzlich durch dolomitische Karbonatphasen charakterisiert, so daß insgesamt eine größere Vielfalt an Karbonattypen anzunehmen ist. Sowohl für die Isotopenanalysen der Gesteine von TVG 41 als auch für die von SAMPLE & REID (1998) beschriebenen Analysen zeigt sich eine mögliche Beeinflussung durch die Zersetzung von Gashydrat aufgrund der relativ zum Bodenwasser zu schweren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte im Karbonat.

#### **6.4.3 Fluid-Venting und Karbonatgenese am ALVIN-Chemoherm (Zusammenfassung)**

Das Fluid-Venting am ALVIN-Chemoherm ist charakterisiert durch einen störungsfokussierten Aufstieg von Fluiden (KASTNER et al., 1995), deren episodischer Ausstrom durch Variationen des Streßfeldes und der Druckabhängigkeit von Störungspermeabilitäten beeinflusst wird (CARSON & WESTBROOK, 1995). Vom Transport und dem Ausströmen methanhaltiger Fluide an Cold Vents sind die Präzipitationen der oberflächennah entstandenen Karbonattypen TB-ap/-dc und IBc-d/-p abzuleiten. Die Fokussierung der Fluide und die räumliche Begrenzung des Karbonat-Komplexes ist dabei wahrscheinlich direkt auf die nach Osten einfallende und in ODP-Bohrung 892 erbohrte Aufschiebung zurückzuführen (Abb. 3.11). Auf ein episodisches und fokussiertes Ausströmen von Fluiden an den oberflächlich eng begrenzten Bereichen der aktiven Cold Vent-Lokationen deuten auch die Porenwasserdaten der TV-Greifer hin, die kein rezentes Venting erkennen lassen. Ihr mit Schalenmaterial von Vent-typischen Muscheln bedeckte und durch Karbonatpräzipitationen charakterisierte nähere Umgebung belegt dennoch ein ehemals aktives Venting. Als direkte Ausstromöffnung einer ehemaligen Bioturbationsspur oder Wohnröhre etwa von *Vestimentifera* kann das gangförmige Handstück E von TVG 36-2 gewertet werden (Kap. 6.3.1), dessen interner Aufbau auf eine Zementation um einen Fluidkanal in einem wenig kompaktierten Sediment hinweist. Vergleichbare Bildungen sind von ORPIN (1997) vor Neuseeland und von SAKAI et al. (1992) im Nankai-Graben beschrieben worden. KULM & SUESS (1990) zeigen zudem dm bis m große schornsteinartig/baumkuchenähnlichen Sedimentzementationen, die sie ebenfalls als Fluidkanäle deuten.

Aus den sehr leichten Kohlenstoffisotopenwerten der Isotopen-Gruppe E folgt, daß ein methanotropher Umsatz von biogen gebildetem Methan wesentlich für die leichten C-Isotopenwerte im gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  verantwortlich ist, gleichzeitig eine Erhöhung der Alkalinität bewirkt und die ausfallenden Karbonate dieses leichte Isotopensignal widerspiegeln. Die Methanquelle ergibt sich aus den methanogenen Prozessen des tieferen Meeresbodens, die im Vergleich zu den Porenwasserdaten von ODP-Bohrung 892 unterhalb der Sulfatreduktionszone ab 20 m Sedimenttiefe einsetzen (WHITICAR et al. 1995).

Neben den durch ihr chaotisches Gefüge auffallenden Chemoherm-typischen Gesteine konnten, bedingt durch eine oberflächennahe Zerrüttung des Sediments nahe Störungen und sedimentärer Rutschungsprozesse, an allen vier TV-Greifer-Stationen teilweise sekundär tektonisch beanspruchte homogene Mudstones (M-h und M-tk; TVG 36-2 und 36-5) und dicht zementierte Tonklastbreccien (TB-dc; TVG 36-2) geborgen werden. Zusammen mit ihren C- und O-Isotopenanalysen zeigt sich für die dolomitisch zementierten Handstücke dieser Typen eine Genese in einem tieferen, an Station TVG 36-2 deutlich methanogenem Milieu. Die durch Hoch-Mg-Calcit verfestigten Mudstones der Stationen TVG 36-1 und 36-4 entsprechen dagegen einer flacheren Bildungstiefe innerhalb der Sulfatreduktionszone und sind als konkretionäre Zementation des intergranularen Porenraumes im Sediment entstanden.

#### ***Tiefen- und milieuabhängige Karbonatgenese am nördlichen Hydrate Ridge***

Für die Karbonate am ALVIN-Chemoherm sowie den anderen zwei untersuchten Karbonat-Komplexen am nördlichen Hydrate Ridge ergeben sich daher vom geochemischen Milieu und den tektonisch strukturellen Gegebenheiten des Meeresbodens abhängige Bildungen, die generell in den oberen 150 m der Sedimentsäule erfolgen (relativ zu den Porenwasseranalysen von ODP-Bohrung 892).

Die tiefste Genese repräsentieren dabei dolomitische Mudstones, deren extrem schwere Kohlenstoffisotopenwerte (bis +26 ‰ PDB) nur durch eine Bildung in einem durch die Methanogenese im  $\Sigma\text{CO}_2$  stark veränderten Milieu entstanden sein können. Ebenfalls durch eine dolomitische Zementation charakterisiert und daher in einem Milieu entstanden das stark an Sulfat abgereichert und durch die oberflächennahe, Ca-reiche Karbonatfällung ein größeres Mg/Ca-Verhältnis aufweist, stellen tektonisch überprägte Mudstones mit Kohlenstoffwerten zwischen -25 bis -30 ‰ PDB Bildungen an der Untergrenze der Sulfatreduktionszone dar (Isotopen-Gruppe C).

Wahrscheinlich auf eine dolomitische Umkristallisation einer primären Mg-calcitisch/protodolomitischen Zementation zurückzuführen, entsprechen die als Störungsbreccien zu interpretierenden Gesteine vom Typ TB-dc einer Entstehung innerhalb der Sulfatreduktionszone, wo eine Dolomitisierung durch niedrige Sulfat und hohe Mg-Konzentrationen begünstigt ist. Dabei kann sowohl eine regelrechte Versenkung im Sediment stattgefunden haben als auch das geochemische Milieu in situ durch einen zunehmenden Fluidstrom verändert worden sein. Die sekundäre tektonische Überprägung belegt eine Lagerung dieser Gesteine in einer Sedimenttiefe, in der Bewegungen entlang von Störungen zur Deformation rigider Gesteine führen können. Nicht sekundär durchbewegt und auf eine 'einfache' Umkristallisation der metastabilen primären Hoch-Mg-Calcitphase zurückzuführen, entstanden die homogenen calci-

tisch/dolomitischen Mudstones der Gruppe C ebenfalls innerhalb der Sulfatreduktionszone, in der höhere  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen eine komplette Dolomitisierung verhinderten.

Relativ zu den dolomitisch umkristallisierten Gesteinen repräsentieren die Mg-calcitischen (protodolomitischen) Tonklastbreccien und homogenen Mudstones der Isotopen-Gruppe E oberflächennähere und gleichzeitig diagenetisch jüngere Bildungen. Ihre deutlich negativen C-Isotopenwerte sind auf die Oxidation von Methan durch die Reduktion von Sulfat zurückzuführen, das im Gegensatz zum Bereich der Dolomitbildung weniger stark abgereichert ist. Als Bildungen im Sediment entstanden sie in etwas größerer Tiefe (< 10 m) als die direkt an der Oberfläche gebildeten chemohermtypischen Gesteine (IBc-d und -p) und aragonitischen Tonklastbreccien. Die durch das chaotische poröse Gefüge aus mehrfach umgelagerten, wenig verfestigten Internklasten, Muschelschalen und Bioturbationsspuren nachgewiesene Entstehung an oder sehr nahe der Sedimentoberfläche wird durch die Dominanz von Aragonit und dessen bevorzugter Kristallisation in einem weniger reduzierenden, sulfatreicheren Milieu zusätzlich deutlich. Dennoch ist auch hier ein signifikanter Einfluß methanotropher Prozesse aus den  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten abzulesen, wobei es durch den störungsfokussierten Fluidaufstieg zu einem raschen Transport von Methan an die Meeresbodenoberfläche kam, was an Cold Vent-Austrittsstellen durch Biomineralisationsprozesse möglicherweise direkt zur Karbonatfällung führte.

Im Vergleich zu den zwei anderen Karbonat-Komplexen zeigt sich am ALVIN-Chemoherm die petrographisch und isotopisch größte Gesteinsvielfalt. Hierdurch sind zum einen sehr unterschiedliche geochemische Milieus dokumentiert sowie indirekt tektonische Bewegungsprozesse belegt, durch die Gesteine eines tieferen Genesemilieus an die Meeresbodenoberfläche gelangen.

## **6.5 Massive Karbonate einer oberflächennahen Genese und ihre Beeinflussung durch Gashydrat: SONNE-Chemoherm**

Am SONNE-Chemoherm deutet sich im Unterschied zum ALVIN-Chemoherm durch die chemohermtypischen Internbreccien, die von Gashydrat beeinflussten Tonklastbreccien und die zementierten Bioturbationsspuren eine überwiegend durch oberflächennahe Prozesse gesteuerte Karbonatgenese an. Wie die Beobachtungen während EXPLOS 5 zeigten, bildete sich durch diese Prozesse ein massiver Karbonat-Komplex mit einem für die rezente Bildung solcher Gesteine typischen geochemischen Parametern im Porenwasser aus.

### **6.5.1 Porenwasseranalysen gashydratführender Sedimente**

Für die drei auf die Gesamtalkalinität (TA) analysierten Stationen am SONNE-Chemoherm zeigt sich anhand der drastischen Zunahme bis auf 34 mmol/kg unterhalb von ca. 5 cm eine starke Karbonatübersättigung, die insbesondere im Kern 43-1 A mit einem deutlichen Anstieg des pH-Wertes von 7,8 auf 8,4 einhergeht (Abb. 6.23). Generell folgt im Vergleich zum ALVIN-Chemoherm, daß aufgrund der insgesamt höheren pH-Werte aller Stationen und der hohen Gesamtalkalinität eine rezente Karbonatfällung sehr wahrscheinlich ist. Hierfür liefert die gleichzeitige Abnahme von Mg und dem relativ zur Boden-



wasserkonzentration von 10,4 mmol/L (SUESS & BOHRMANN, 1997) schon an der Sedimentoberfläche (6,5 mmol/L) abgereichertem Ca einen weiteren Beleg.

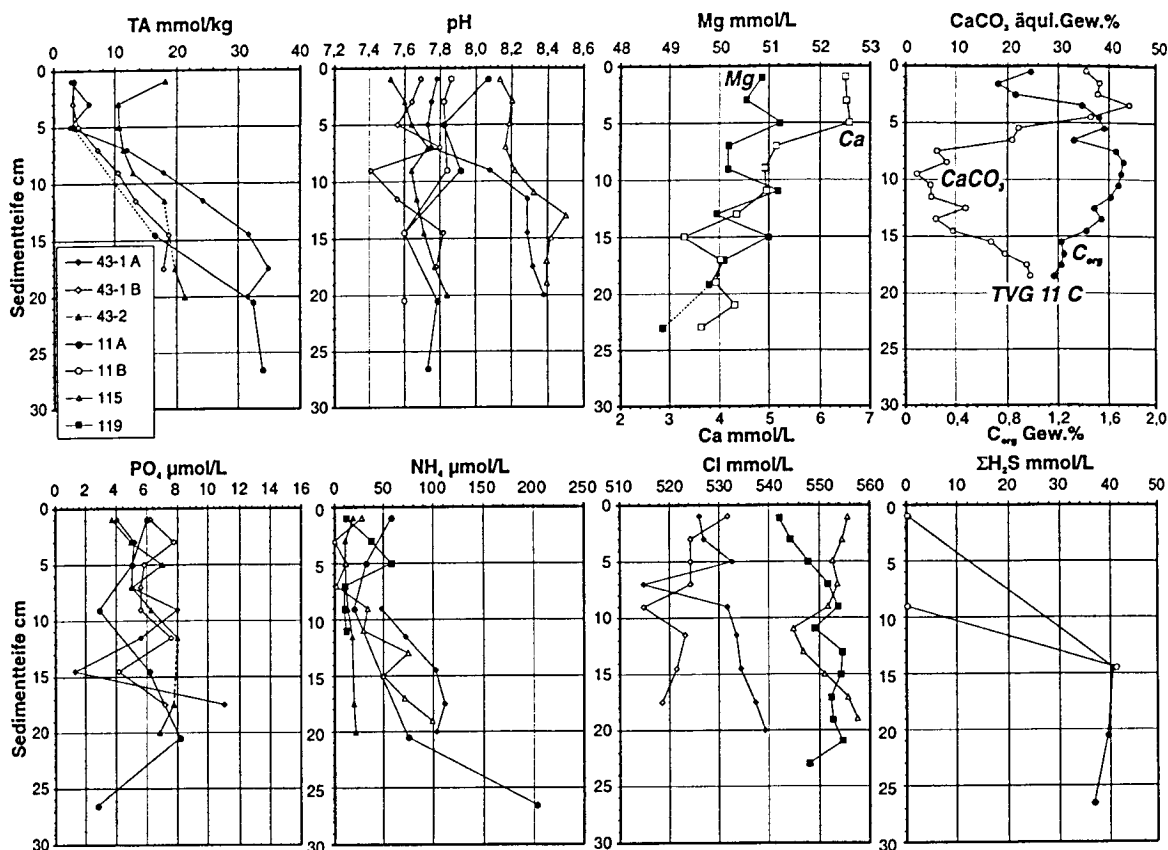


Abb. 6.23: Porenwasseranalysen von Stationen am SONNE-Chemoherm belegen sulfatreduzierende Prozesse, wahrscheinlich durch die methanotrophe Oxidation von Methan.

Hinweise auf den Mechanismus, der zum Ansteigen der Gesamtalkalinität führte, geben die hohen  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen der Station TVG 11 und die daraus abzuleitende starke Sulfatreduktion. Da die insgesamt etwas erhöhten Phosphatkonzentrationen keine weitere Zunahme mit der Tiefe aufweisen, scheint ein verstärkter anaerober Umsatz von organischer Substanz mit der daran gekoppelten Freisetzung von Phosphat eher unwahrscheinlich. Auch wenn keine direkten Methanmessungen vorliegen, kann die starke Alkalinitätszunahme und die Freisetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  als ein deutlicher Hinweis auf methanotrophe Prozesse und die Oxidation von Methan durch die Reduktion von Sulfat gewertet werden ([3.2], Kap. 3.1).

Neben den die Karbonatgenese beeinflussenden Porenwasserparametern wurden an Station TVG 43-1 im Vergleich zu den Stationen TVG 115 und 119 signifikant niedrige Chlorid-Konzentrationen analysiert (515 bis 540 mmol/L). Wie in Kap. 3.3.2 dargestellt, sind dies typische Hinweise auf Gashydrat, das sich während der Probennahme und -bearbeitung zersetzte und durch die Abgabe des salzfreien Gerüstwassers eine Aussüßung des Porenwassers bewirkt. Dieser geochemische Hinweis auf Gashydrat geht konform mit Beobachtungen bei der Beprobung des TV-Greifers, die eine bereichsweise mousse-artige Konsistenz des Sediments sowie kalte Temperaturen erkennen ließen (SUESS et al., in Vorb.), die auch in

gashydratführenden Sedimenthorizonten von ODP-Bohrung 892 beobachtet wurden (HOVLAND et al., 1995).

*Allgemein* kann eine Beeinflussung des geochemischen Milieus an den untersuchten Stationen des SONNE-Chemohermis durch methanhaltige Fluide als gesichert angenommen werden und führt durch den anaeroben Umsatz des Methans ([3.2]) zu einer Übersättigung und der Präzipitation von Karbonat. Durch Beobachtungen bei der Sedimentbeprobung und die anomal niedrigen Chlorid Konzentrationen ist zudem für die Station TVG 43-1 das Auftreten von Gashydrat als oberflächennahe Bildung indirekt nachgewiesen.

### 6.5.2 Oberflächennahe Karbonatgenese durch ausströmende methanhaltige Fluide

Die maßgeblich am Aufbau der massiven Karbonate des SONNE-Chemohermis beteiligten porösen oder dicht zementierten Internbreccien (IBc-p und -d) entsprechen aufgrund der überwiegend unzerbrochenen Bioklasten und dem hohen Intraklastanteil einer parautochthonen Bildung. Wahrscheinlich durch aufsteigende Fluide und deren Hydrofracturing ähnlichen Prozessen sowie durch eine tektonisch induzierte Brecciiierung und sedimentäre Slumpingprozesse kommt es zu (mehrmaligen) Umlagerung von semikonsolidiertem und bioturbat durchwühltem Sediment, wobei eine fortlaufende Zementation stattfindet. Diese Umlagerungsprozesse, aus denen ein chaotisches Gefüge resultiert, sind das Charakteristikum der Chemoherm-Breccien, wobei die Bioklasten chemoautotropher Organismen generell auf (störungs)fokussierte Fluidaustritte hinweisen. Als weiteres Charakteristikum des SONNE-Chemohermis verweisen die im Gefüge überprägten Tonklastbreccien des Typs GK-lp auf das Eindringen von Gashydrat und dessen oberflächennahes Auftreten. Neben den an Station TVG 115 ausschließlich auftretenden figurativen Bioturbationsspuren (Bt-f), belegen die homogenen und tektonisch überprägten Mudstones (M-h und M-tk) auch Zementationsprozesse in (geochemisch) tieferen Sedimenthorizonten.

### *Dolomitisch/Protodolomitische Mudstones und Klasten von Internbreccien der tieferen Sulfatreduktionszone*

Aufgrund der Kohlenstoffisotope mit generell kleineren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten als -35 ‰ PDB zeigt sich auch für die dolomitischen Mudstones oder protodolomitischen Klasten von Internbreccien eine Bildung in einem durch methanogene Prozesse geprägten Milieu. Durch die mineralogisch bedingte stärkere Fraktionierung im Sauerstoff fallen die von solchen Gesteinen analysierten Proben in das Feld der Isotopen-Gruppe C. Für Probe U von Station TVG 11 (M-h) zeigt sich dabei eine äußere dolomitisch umkristallisierte Zone (Gruppe C), die sich isotopisch gegen den inneren calcitisch/dolomitischen Bereich mit leichteren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten (Gruppe D) abgrenzt (Abb. 6.17). Wie für vergleichbare Gesteine am ALVIN-Chemoherm folgt auch in Hinblick auf die tektonische Überprägung der Mudstones von Station TVG 43-2 eine Genese in geochemisch tieferen Bereichen der Sulfatreduktionszone, wo eine Dolomitisierung und Zerschierung rigider Gesteine möglich ist.

***Aragonitisch/Mg-calcitische Internbreccien und Bioturbationsspuren als Bildungen eines methanotrophen Cold Vent-Milieus mit einer Beeinflussung durch Gashydrat***

Die Karbonatphase der Internbreccien (IBc-d und -p) wird, wie am ALVIN-Chemoherm, überwiegend durch Aragonit und zusätzlich Mg-Calcit gebildet. Ihre leichten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte der Gruppe E weisen widerum Methan und dessen methanotrophe Oxidation als maßgebliche Kohlenstoffquelle im Karbonat aus. Zusätzlich gestützt durch das generell wenig verfestigte und nicht komplett zementierte Gesteinsgefüge ist eine sehr oberflächennahe sowie direkt an der Oberfläche erfolgte Entstehung in einem durch den Fluidaufstieg charakterisierten Milieu belegt. Als Ergebnis einer intensiven Tätigkeit wühlender Organismen stellen die figurativen Bioturbationsspuren an den Stationen TVG 9, 43-1 und 115, belegt durch die ebenfalls leichten Kohlenstoffisotope (Gruppe E) und die dominierende Aragonitphase, eine Bildung und Zementation an der Sedimentoberfläche dar. Mit ihrem z.T. sehr hohen Glaukonitgehalt verweisen sie für diesen Bereich auf ein geochemisches Milieu an der Grenze zwischen oxidierenden und reduzierenden Bedingungen.

Mit den in TVG 11 geborgenen Gesteinen einer überwiegend durch Aragonit oder Mg-Calcit zementierten Tonklastbreccie ist aufgrund des irregulär lagigen Porenraums ein signifikanter Hinweis auf die Bildung von Gashydrat in wenig verfestigten Sedimentbereichen gegeben. Zusammen mit der bei TVG 43-1 beobachteten Chlorid-Anomalie kann ein weiträumigeres Vorkommen von Gashydrat am SONNE-Chemoherm gefolgert werden. Dies zeigt sich möglicherweise auch in den Sauerstoffisotopendaten der Mg-calcitischen Phasen, die bei der rezenten Bodenwassertemperatur für eine Kristallisation im Gleichgewicht zum Wasser zu schwere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte aufweisen (Kap. 6.3.2; Abb.6.18). Im Vergleich hierzu entspricht die Aragonitphase einer Bildung im Gleichgewicht zur rezenten Temperatur und zur isotopischen Zusammensetzung des Bodenwassers, so daß die Mg-Calcitfällung während einer früheren Kristallisationsphase unter anderen geochemischen/isotopischen Bedingungen erfolgt sein muß. Generell führen kältere Bodenwassertemperaturen oder - wie auch von SAMPLE & REID (1998) für Karbonate am ALVIN-Chemoherm angeführt - die Zersetzung von Gashydrat zu schwereren Sauerstoffisotopenwerten im Karbonat. Jedoch kann eine Beeinflussung durch Gashydrat nicht eindeutig belegt werden, obwohl sie aufgrund der sehr eindeutigen Anzeichen von Gashydrat und den zu fordernden sehr niedrigen Temperaturen bei der Kristallisation von Karbonatphasen mit den analysierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten sehr wahrscheinlich anzunehmen ist.

**6.5.3 Massive Karbonate eines großflächigen Ventings methanhaltiger Fluide (Zusammenfassung)**

Das sich als massiver Karbonat-Komplex darstellende SONNE-Chemoherm charakterisiert ein Cold Vent-Milieu, in dem es durch das Ausströmen methanhaltiger Fluide zu einer großflächigen Zementation der Meeresbodenoberfläche kommt. Der Fluidtransport aus einem von methanogenen Prozessen bestimmten geochemischen Milieu erfolgt wie am ALVIN-Chemoherm entlang von Störungen, die sich bei den Beobachtungen während EXPLOS 5 als steile Gräben und Brüche darstellten. Im seismischen Profil der LINE OR-8 (Abb. 6.9) zeigt sich diesbezüglich eine am westlichen Ende des Chemoherms ausbeißende, nach Osten einfallende Überschiebung, die möglicherweise für die grabenartige, V-förmige Morphologie des gesamten Komplexes verantwortlich ist (Abb. 6.6). Dieser bildet als massiver rigider 'Kar-



bonatblock' eine großflächige Zementation von intern brecciierten semikonsolidierten Sedimenten an der Meersbodenoberfläche.

Petrographisch und isotopisch zeigt sich daher eine im Vergleich zum ALVIN-Chemoherm geringere Variabilität mit überwiegend Chemoherm-typischen Internbreccien, figurativen Bioturbationsspuren und den lagig porösen Gesteinen des Typs GK-Ip, die auf Gashydrat im Sediment hindeuten. Insbesondere das chaotische Gefüge der Internbreccien verweist auf eine störungsinduzierte Brecciiierung und slumpingähnliche Sedimentbewegungen, was zusammen mit Schalen chemoautotropher Organismen und zementierten Bioturbationsspuren eine Genese an der Sedimentoberfläche belegt. Als Karbonatphasen treten neben Mg-Calcit vor allem Aragonit auf, der z.T. als mm breiter Randzement innerhalb eines wenig kompaktierten Sediments kristallisierte. Zusammen mit den leichten Kohlenstoffisotopenwerten deutet dies auf eine Bildung direkt an oder sehr nahe der Sedimentoberfläche hin, wo es durch die anaerobe Oxidation von ausströmendem Methan zur Karbonatübersättigung im Poren-/Bodenwasser kommt. Dies zeichnet sich auch in den Porenwasseranalysen der TV-Greifer Stationen ab, die eine rezente Karbonatfällung belegen.

Korrelationen zwischen der Karbonatmineralogie und den  $\delta^{18}\text{O}$ -Werten der in die Isotopen-Gruppe E fallenden Proben zeigen für die Mg-calcitische Phase ein zu schweres Isotopensignal, das im Gegensatz zur Isotopie der aragonitschen Phase nicht mit den rezenten Porenwasserbedingungen zu vereinbaren ist. Aufgrund des petrographisch und durch anomal niedrige Cl-Konzentrationen im Porenwasser belegten Vorkommens von Gashydrat ist eine Veränderung der isotopischen und geochemischen Porenwasserzusammensetzung und der daraus kristallisierenden Karbonatphase durch sich zersetzendes Gashydrat als sehr wahrscheinlich anzunehmen.

Unabhängig davon sind die Sauerstoffwerte (Gruppe C) der dolomitischen Mudstones (M-h, M-tk) auf eine mineralogisch bedingte Fraktionierung zurückzuführen, wobei aus den Kohlenstoffisotopenwerten wiederum der Einfluß methanotropher Prozesse abzulesen ist. Aufgrund der Mineralogie und der teilweisen tektonischen Beanspruchung der Mudstones folgt ein Genesemilieu, wie es sulfatfreie und an Mg angereichert in tieferen Bereichen der Sulfatreduktionszone vorliegen kann. Das seltenere Vorkommen von Mudstones an der Oberfläche, das sich sowohl in den geborgenen Karbonten als auch bei den EX-PLOS-Beobachtungen zeigte, ist wahrscheinlich auf die kompakte und großflächige Zementation des Meeresbodens zurückzuführen, durch die eine Erosion des Sedimentes und die Freilegung dieser diagenetischen Bildungen verhindert wird.

## 6.6 Erosiv freigelegte diagenetische Mudstones: Geröll-Komplex

Im Unterschied zu den anderen beiden Karbonat-Komplexen zeigen sich sowohl bei den Meeresbodenbeobachtungen (Abb. 6.6) als auch bei den Proben (Abb. 6.10) weit überwiegend Mudstones als diagenetische Bildungen im Sediment. Trotz Porenwasseranalysen, die eine oberflächennahe Karbonatfällung annehmen lassen würden, sind Internbreccien als typische Gesteine eines solchen Bildungsmilieus

und als Hinweis auf großflächigeres Ausströmen kalter Fluide nur selten beobachtet und geborgen worden.

### 6.6.1 Karbonatübersättigtes Porenwasser durch anaerobe Methanoxidation

Geochemisch zeigt sich an der TV-Greifer Station 9 (Kern A und B), der einzigen Station am Geröll-Komplex, von der Porenwasseranalysen vorliegen (SUESS & BOHRMANN, 1997), eine deutliche Abnahme der Sulfat-Konzentration, die ausgehend vom Bodenwasserwert (ca. 24 mmol/L) bis auf 3 mmol/L in 15 cm Sedimenttiefe abnimmt (Abb. 6.24). Im Gegenzug steigt die  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von 0 auf über 45 mmol/L und belegt eine ausgeprägte Sulfatreduktion unterhalb von 15 cm. Parallel dazu nimmt die Gesamtalkalinität vergleichbar zum SONNE-Chemoherm von 3 - 13 auf ca. 30 mmol/kg zu, wobei gleichzeitig der pH-Wert von 7,6 auf 8,1 ansteigt (Abb. 6.24).

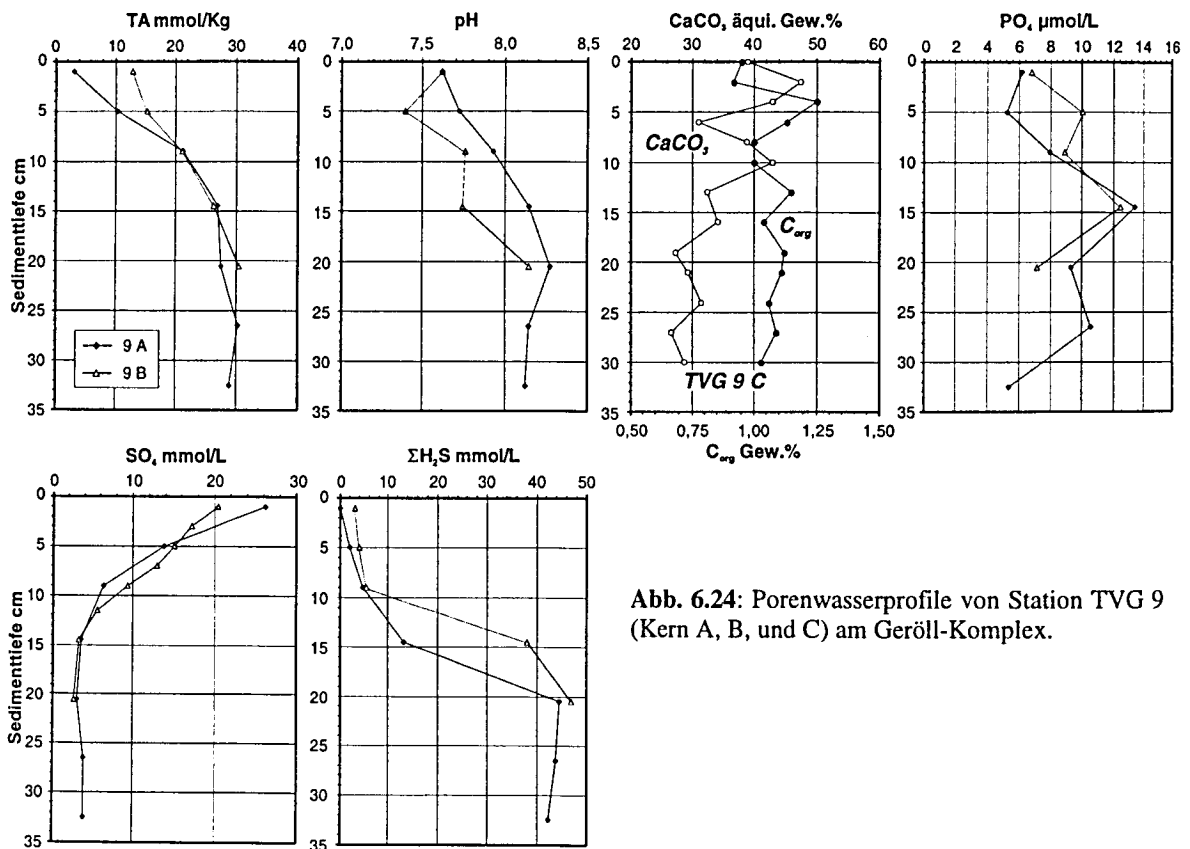


Abb. 6.24: Porenwasserprofile von Station TVG 9 (Kern A, B, und C) am Geröll-Komplex.

Der Grund für die ausgeprägte Reduktion von Sulfat muß wie am SONNE-Chemoherm in der methanotrophen Oxidation von Methan gesucht werden, was den Anstieg der Gesamtalkalinität, des pH-Wertes und der  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ -Konzentrationen bewirken würde. Alternativ zeigt sich eine anaerobe Zersetzung organischer Substanz durch die gegenüber dem Bodenwasser erhöhten Phosphat-Konzentrationen auf bis zu 12 µmol/L.

Für den Geröll-Komplex kann daher, ausgehend von Station TVG 9, eine oberflächennahe rezente Bildung authigener Karbonatphasen angenommen werden, die wie am SONNE-Chemoherm durch den Aufstieg und die anaerobe Oxidation methanhaltiger Fluide beeinflusst wird.

### 6.6.2 Mudstones in einem sulfatreduzierenden und störungsbeeinflussten Milieu

Die als dominierender Gesteinstyp am Geröll-Komplex vorkommenden Mudstones (M-h, M-tk und M-bt) lassen mit einer zwischen Calcit bis Dolomit variierenden Karbonatmineralogie des mikritischen Zementes auf unterschiedliche Genese- und Diagenesemilieus schließen.

Generell erfolgte die Bildung der als Blöcke vorkommenden Mudstones bei einer Karbonatübersättigung, die eine Kristallisation von primär Mg-Calcit oder Protodolomit in alle Raumrichtungen ermöglichte. Gleiches kann für die Zementation der vor der Verfestigung destruktiv bioturbat durchwühlten Sedimente des Karbonattyps M-bt angenommen werden. Im Gegensatz dazu ist die Genese der flachen, scheibenartigen und konzentrisch zonierten Slabs als Konkretion im eigentlichen Sinne zu bezeichnen, bei der, bedingt durch eine weniger gute Permeabilität, Fluide um einen zentralen Bereich herumströmen (müssen) und eine horizontale scheibenartige Präzipitation bewirken, wie sie von RITGER et al. (1987) beschrieben wurde. Darüber hinaus scheint eine Bildung von Slabs auch als Zementation von flächig ausgebildeten Fluidaufstiegswegen wahrscheinlich zu sein, wie aus der Beobachtung von linienhaft aus dem Boden ragenden 'Karbonatrippen' während EXPLOS 5 zu folgern ist. Parallel zur Entstehung der oben beschriebenen Blöcke erfolgte die Genese der Gesteine vom Typ M-tk, wobei diese zusätzlich tektonisch überprägt wurden und aufgrund ihres z.T. ausgeprägt brecciösen Gefüges auch als Pseudo- oder Scherungsbreccien eingestuft werden könnten.

Die Fällung der zementierenden Karbonatphasen kann anhand der negativen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte wiederum auf eine Karbonatübersättigung des Porenwassers durch eine methanotrophe Oxidation von Methan und damit auf eine generelle Genese innerhalb des geochemischen Milieus der Sulfatreduktionszone zurückgeführt werden. Aufgrund der hier erfolgenden Freisetzung von  $\text{H}_2\text{S}$  und der gleichzeitigen feinverteilten oder lagenweise angereicherten Fällung von Pyrit wird der Einbau von Fe in das Karbonatgitter verhindert, so daß keine Fe-haltigen Mischkarbonatphasen zu identifizieren sind. Ähnlich wie für die dolomitischen Mudstones am ALVIN-Chemoherm verweisen die in die Isotopen-Gruppe C fallenden Sauerstoffanalysen von TVG 45-2 und 110 auf eine Genese bei höheren Temperaturen (max.  $17^\circ\text{C}$ ; Kap. 6.3.3). Dagegen scheinen die karbonatmineralogisch komplexer zusammengesetzten Proben der Gruppen D und E auf eine Kristallisation bei niedrigeren Temperaturen (ca.  $2^\circ\text{C}$ ) oder in einem isotopisch leicht schweren Wasser hinzuweisen (ca. 0,7 ‰ SMOW).

Für die dolomitischen und überwiegend tektonisch beanspruchten Gesteine folgt analog zu vergleichbaren Proben des ALVIN-Chemoharms aufgrund der notwendigen  $\text{SO}_4$ - und Ca-Abreicherung für die Dolomitekristallisation/-umkristallisation eine Bildung in tieferen Bereichen der Sulfatreduktionszone in der Nähe von Störungsbahnen. Gesteine mit den primär präzipitierenden Phasen Hoch-Mg-Calcit und Protodolomit entsprechen dagegen einer flacheren und im Vergleich zu den nach Tief-Mg-Calcit und Dolomit umkristallisierten Gesteinen einer diagenetisch früheren Entstehung.

### 6.6.3 Geröllfeld-Bildung durch die erosive Freilegung diagenetischer Mudstones (Zusammenfassung)

Der am Gipfel des nördlichen Hydrate Ridge gelegene Geröll-Komplex besteht aus einer Ansammlung diagenetisch gebildeter Mudstones (M-h, M-tk und M-bt), die durch die Erosion von unverfestigtem



Sediment aufgrund der tektonischen Hebung des Meeresbodens freigelegt wurden. Bei den Beobachtungen entlang des Profils von EXPLOS 5 zeigte sich dies in einer geröllhaldenartigen Häufung von dm bis m großen Blöcken und flachen, scheibenförmigen Slabs, die z.T. nebeneinander auf dem Sediment oder in mehreren Lagen einen ca. 20 m über die umgebende Morphologie herausragenden Komplex aufbauen. Nicht selten dienen sie dabei als Hartgrund für bohrende sowie aufwachsende Organismen und zeigen als typische Bildung im Kontakt zum Bodenwasser einen braunen Überzug aus amorphen Mn/Fe-Oxy-Hydroxid.

Nur untergeordnet sind massiv anstehende irreguläre Karbonate zu beobachten, die für die typischen Internbreccien der Chemoherm-Komplexe einer oberflächennahen Entstehung entsprechen könnten. Weiter zeigen sich mehrere Felder lebender Muscheln der venttypischen Gattung *Calyplogena* sowie (Methan-) Blasen, die im Bereich von hellen Bakterienmatten zwischen den Gesteinen aus dem Meeresboden in der Wassersäule aufstiegen. Im Vergleich zu den anderen beiden Karbonat-Komplexen waren dies die am deutlichsten sichtbaren Hinweise auf ein aktives Fluid Venting. Der Grund für dieses fokussierte Austreten von Fluiden und Gasen ist in Störungen und Brüchen im Untergrund zu suchen. Zwar konnten keine direkt sichtbaren Hinweise beobachtet werden, im seismischen Profil LINE OR-8 (Abb. 6.9) zeigt sich jedoch an der westlichen Begrenzung des Geröll-Komplexes eine nach Westen einfallende Abschiebung, so daß auch für das Gebiet des Geröll-Komplexes ein durch tektonische Strukturen geförderter Fluidtransport anzunehmen ist.

Als Ergebnis einer homogenen mikritischen Zementation des intergranularen Sedimentporenraumes ist die Bildung der Blöcke und Slabs auf eine Karbonatübersättigung infolge der methanotrophen Oxidation von Methan zurückzuführen. Dabei zeigt sich überwiegend an tektonisch stark beanspruchten Mudstones (M-tk; oder auch M-bt Tafel VI.1 D) eine Dolomit-dominierte Mineralogie, die als Umkristallisation oder mögliche primäre Zementation ein geochemisches Milieu charakterisiert, das sich durch hohe Mg/Ca-Verhältnisse, eine deutliche Karbonatübersättigung sowie höhere Temperaturen ( $< 17^{\circ}\text{C}$ ) auszeichnet. Solche Bedingungen verweisen auf ein geochemisches Milieu, das unterhalb eines durch die Kristallisation von Hoch-Mg-Calcit an Ca abgereicherten Sedimentniveaus vorliegen könnte und in dem tektonische Bewegungen entlang von Störungen zu einer Scherungsbreccien-artigen Beanspruchung rigider Mudstones führen.

In einem geochemisch flacheren Sedimentniveau erfolgte dagegen die Kristallisation einer als primär anzusehenden Hoch-Mg-calcitischen und untergeordnet protodolomitischen Matrix. Umkristallisation in die stabilen Phasen Calcit und Dolomit belegen eine diagenetische Bildung und Umbildung karbonatischer Gesteine, die über einen längeren Zeitraum im Bereich des Geröll-Komplexes erfolgt sein muß. Isotopisch weisen die nicht (oder nur sehr wenig) tektonisch beanspruchten Gesteine (M-h) sowie die Mehrzahl der bioturbaten Mudstones (M-bt) relativ zu den rezenten Bodenwasserbedingungen generell etwas zu schwere Sauerstoffisotopenwerte auf. Dies kann auch hier als eine Beeinflussung des Porenwassermilieus durch sich zersetzendes Gashydrat gedeutet werden, zumal der Aufstieg von Blasen, deren Hauptkomponente höchstwahrscheinlich  $\text{CH}_4$  ist, auf eine rezente Zersetzung hinweisen könnte. Da sich der gesamte Hydrate Ridge nach den gemessenen Bodenwassertemperaturen innerhalb des Stabilitätsbe-

reiches für Gashydrat befindet (Abb. 6.32), scheint ein störungsfokussierter Aufstieg geothermisch erwärmter Fluide ein möglicher Grund für die Destabilisierung oberflächennaher Gashydrate zu sein.

## 6.7 Gashydrat und assoziierte Karbonate am südlichen Hydrate Ridge: TVG 18

### 6.7.1 Möglicher Entstehungsmechanismus und Beschreibung der Gashydrat-Sediment-Wechselagerung von TVG 18

Schon während der Beprobung des TV-Greifers 18 an Bord von FS SONNE wurde eine Wechselagerung von bis zu 10 cm dicken hell-weißen Gashydratlagen und -linsen mit dem Sediment erkannt. Insgesamt ist das Gashydrat inhomogen verteilt mit überwiegend horizontalem lagigem Gefüge, das neben kompakten Lagen mit leicht welliger Oberfläche eine feine Wechselagerung aus dünnen Gashydratadern mit ebenso dünnen Sedimentzwischenlagen erkennen läßt (Abb. 6.25). In diesen Bereichen verzweigt sich das Gashydrat zu einem dreidimensionalen Geflecht aus mehreren schichtparallelen Lagen, die nachweislich einige dm weit aushalten, um am Ende langsam auszudünnen. Die Grenze zwischen Gashydrat und Sediment ist dabei immer scharf ausgebildet, ohne kontinuierliche Übergänge eines Gashydrat-Sediment-Mischbereiches aufzuweisen. Visuelle Abschätzungen am geborgenen Material ergaben für den reinen Gashydrat-Anteil 15 bis 20 Vol.%, was infolge des großen Probenvolumens (ca. 1 m<sup>3</sup>) als repräsentativ für den oberflächennahen Sedimentbereich (< 1 m Tiefe) angesehen werden kann.



**Abb. 6.25:** Gashydrat-Sediment-Wechselagerungen aus TV-Greifer 18 an Bord von FS SONNE (SO110).

Anhand des geborgenen und näher untersuchten Probenmaterials (ca. 50 kg) läßt sich generell das Aufbrechen und Auseinanderdrücken des Bodengefüges durch eine überwiegend schichtparallele Platznahme der Gashydratphase nachvollziehen. Besonders deutlich wird dies in Anschnitten von tiefgefrore-

nen Proben, wo spitz zulaufende Gashydratadern ein Auseinanderdrücken des Sediments und eine aktive Bildung von Porenraum dokumentieren (*Hydrate-Fracturing*). Weiter zeigt sich durch eckige "Sedimentklasten" innerhalb reiner Gashydratlagen eine Brecciiierung (Abb 6.12 A und B), wobei die treibende Kraft dieses Hydrofracturing-ähnlichen Prozesses insbesondere in Dick- und Anschliffen sichtbar wird. Hier ist in kompakten Gashydratlagen ein ausgeprägtes Blasengefüge mit schwammähnlicher Struktur zu erkennen (Abb 6.26 C und D). Die parallel zur Schichtung ausgelängten mm- bis max. 1,5 cm großen blasenförmigen Poren machen dabei zwischen 30 und 40 % des Volumens aus. Genauere Betrachtungen der Blasen- oder Porenwände machen die auffallend gleichbleibenden Wandstärke zwischen 300 und 400  $\mu\text{m}$  unabhängig von der Größe der Blase, die sie umgeben, deutlich. Dieses Gefüge wurde auch an Handstücken direkt nach der Probennahme an Bord beobachtet, so daß eine sekundäre Lösung als Genesemechanismus der Poren ausgeschlossen werden kann. Zusätzlich sind bis zu mm-breite irreguläre Gashydratbereiche zwischen den Blasen ausgebildet, die bei mikroskopischen Untersuchungen eine feinkristalline Matrix erkennen lassen.

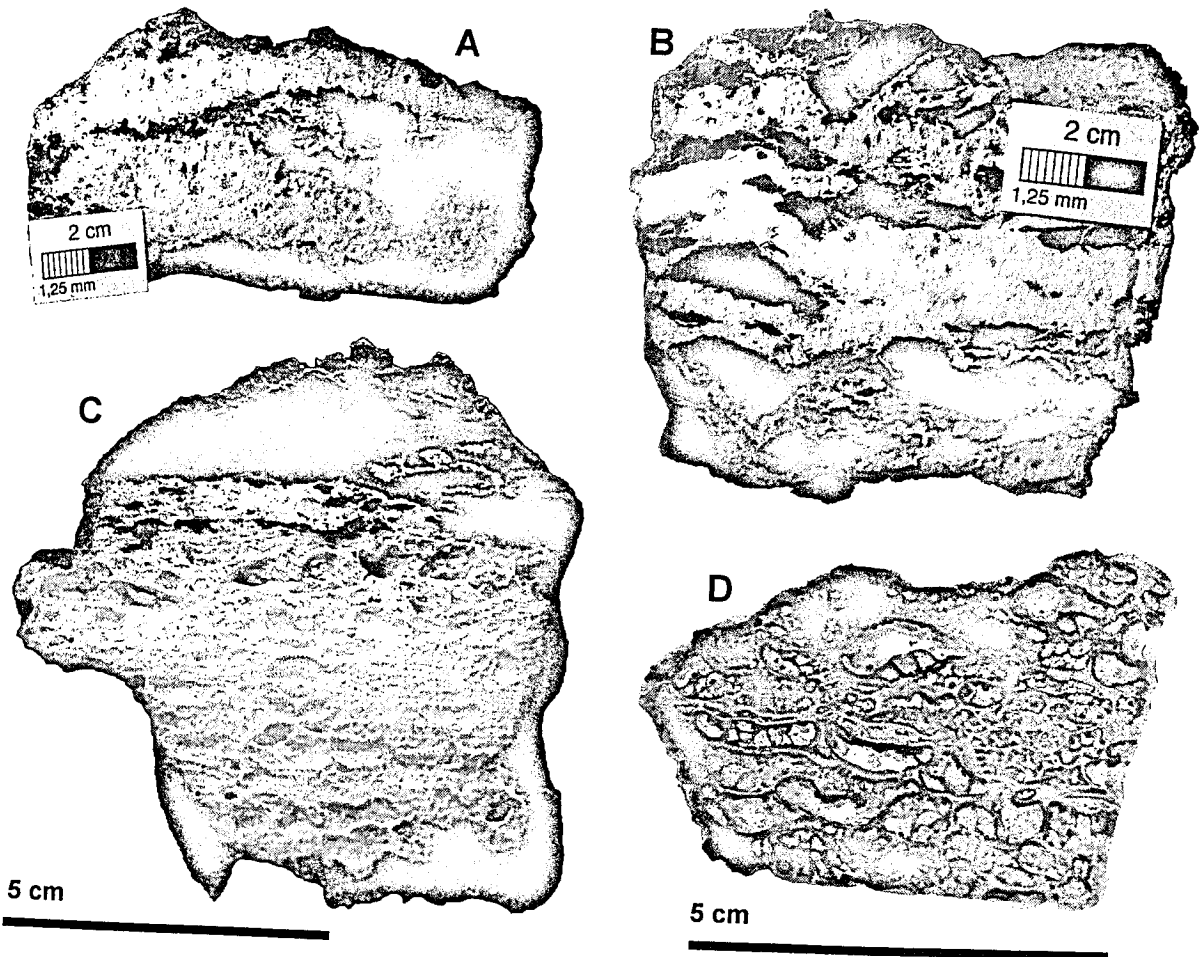


Abb. 6.26: Anschnitte gefrorener Handstücke, die eine Brecciiierung des Sediments durch eindringendes Gashydrat zeigen (A bis C). Besonders in Dickschliffen reiner Gashydratlagen wird eine schwammähnliche Blasenstruktur deutlich (D). Diese läßt auffallend gleichbleibende Wandstärken um die verschieden großen horizontal ausgelängten Poren (Blasen) erkennen, die ca. 30 - 40 Vol.% der reinen Gashydratbereiche ausmachen.

Neben massiv vorkommendem Gashydrat kann eine Zementation des intergranularen Porenraumes zu einer dispersen Verteilung im Sediment führen. Typisch für eine ehemals disperse Gashydratverteilung



sind auffallend weiche Sedimentbereiche, die infolge der schnellen Zersetzung der kleinen Gashydratbildungen eine mousseartige Konsistenz annehmen. Solche Sedimente konnten sowohl an Station TVG 18 als auch am nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge bei Station TVG 43-1 am SONNE-Chemoherm gefunden werden (SUESS & BOHRMANN, 1997; SUESS et al., 1998 in Vorb.) Es konnte jedoch nicht geklärt werden, ob dies durch eine zusätzliche disperse Impregnation mit Gashydrat oder durch eine Entgasung des Porenwassers und die Zersetzung kompakterer Gashydratlagen bei der Druckentlastung verursacht wurde.

Im Vergleich zu den an Station TVG 18 geborgenen Gashydraten beschreiben KASTNER et al. (1995, 1998) die in ODP-Bohrung 892 gefundenen Proben als 0,5 bis 1,5 cm große weiße Kristallaggregate, die in Form von dünnen Lagen oder Adern parallel oder schräg zur Schichtung im Sediment wachsen. Die ebenfalls auffallend weichen Sedimente einer dispersen Gashydratzementation werden als "soupy sediments" bezeichnet (WESTBROOK et al., 1994).

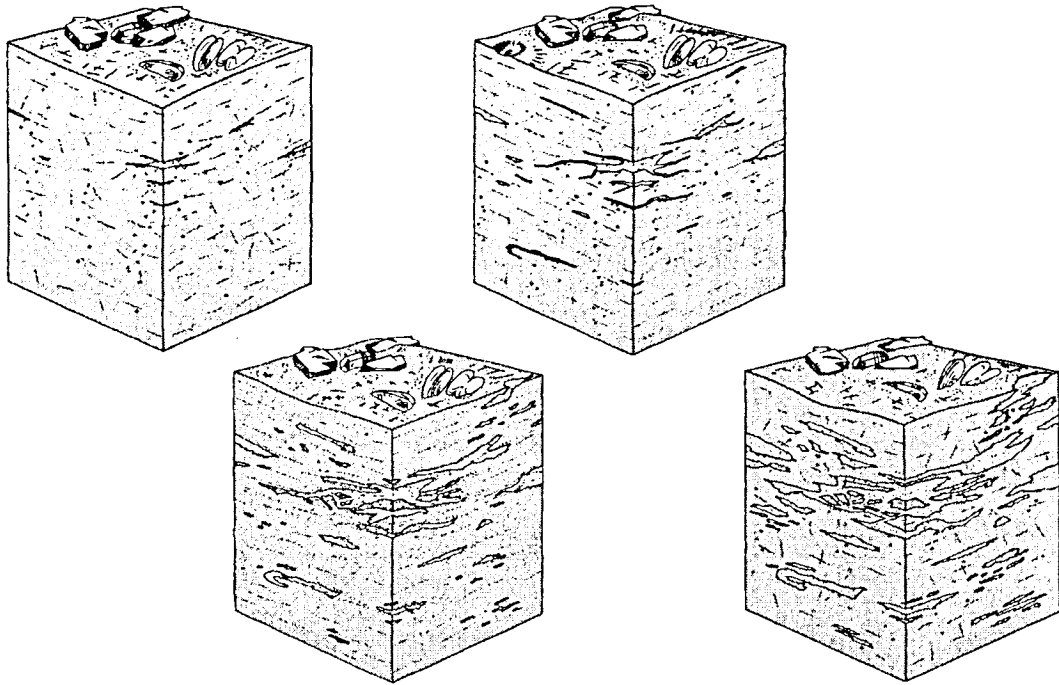
### ***Freies Gas als initiale Ursache der Gashydrat-Kristallisation***

Die Entstehung eines Blasengefüges, wie es an den Gashydraten von TVG 18 beobachtet wurde, setzt eine freie Gasphase voraus, die in Form von Blasen entlang vorgeprägter Sedimentstrukturen wie kleinen Rissen, Klüften bis hin zu großräumigen Störungszonen oder granulometrischen Unterschieden im Meeresboden aufsteigen (Ebullition). GINSBURG et al. (1993) beschreiben in diesem Zusammenhang auch Gashydrate in Form von Polychaetenröhren, die wahrscheinlich als Aufstiegskanal von gelöstem bzw. freiem Gas genutzt wurden.

Bei TVG 18 könnte möglicherweise das Überschreiten der maximal löslichen Gasmenge durch eine hohe in situ Produktion von Methan erreicht werden, da aufgrund der stark reduzierenden Bedingungen schon in den obersten 5 cm der Sedimentsäule eine sehr oberflächennahe Methangenese zu erwarten ist (Kap. 6.7.5). Eine weitere Möglichkeit ergibt sich aus der Druckentlastung aufsteigender Fluide, die in größerer Tiefe eine höhere Gaskonzentration lösen könnten und sie als freies Gas in flacheren Sedimenttiefen abgeben. Es bleibt jedoch ungewiß, wie hoch der relative Anteil an Methan aus größerer Tiefe ist verglichen zu einer wahrscheinlich hohen in situ Methanbildung im oberflächennahen Sediment. Die treibende Kraft der Advektion ist dabei - unabhängig von eventuell aufsteigenden Fluiden - der Dichteunterschied zwischen Wasser und Gasblase. Hierbei ist die Migrationsgeschwindigkeit der Blasen von der Permeabilität des Kluft- und Störungsgefüges sowie von der Kompaktion des Sediments im oberflächennahen Bereich abhängig.

Wesentlich für die Bildung des beobachteten Gashydrat-Sediment-Wechsallagerungsgefüges ist das Einfangen und Festhalten von Gasblasen unterhalb weniger permeabler Sedimentschichten und die hierdurch verursachte Hebung und Verdrängung des umgebenden Sediments (Abb. 6.27). Gleichzeitig längen sich die akkumulierenden Blasen schichtparallel aus und nachströmendes Gas dringt lateral weiter in das Sedimentgefüge vor. Schon während der Ebullition oder spätestens mit der horizontalen Ansammlung mehrerer Gasblasen beginnt eine Gashydrat-Kristallisation, wodurch nachfolgendes freies Gas ef-

fektiv am weiteren Aufstieg gehindert wird. Voraussetzung für den Blasentransport, die daraus resultierende Brecciiierung des Sedimentes und die Bildung kompakter Gashydratlagen ist eine nicht zu starke Kompaktion des Sediments. Daher dürften solche Gashydrat-Sediment-Wechselagerungen genetisch auf die obersten Sedimentbereiche beschränkt sein.



**Abb. 6.27:** Möglicher Entstehungsmechanismus der oberflächennahen Genese massiver Gashydrate wie sie bei TVG 18 geborgen wurden. Beginnend mit dem Aufstieg von Gasblasen und ihrem Einfangen und Festhalten unterhalb weniger permeabler Sedimentlagen kommt es zu einem allmählichen Auseinanderdrücken des Sedimentgefüges und zu einer Hydrofracturing-ähnlichen Brecciiierung.

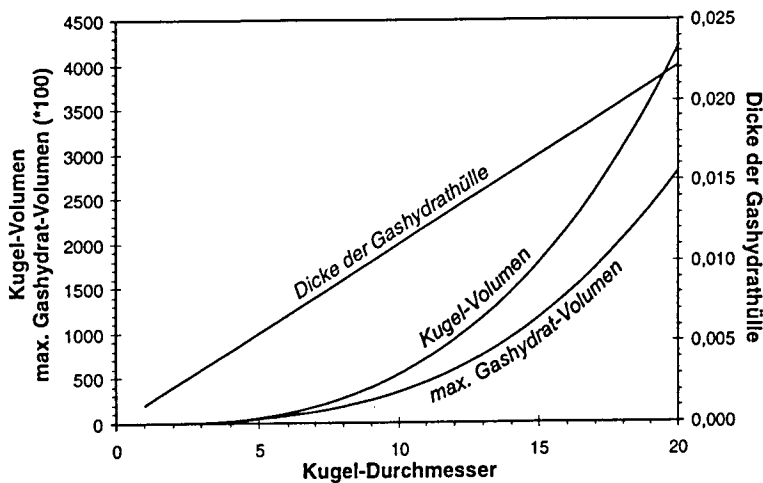
Zu klären bleibt, ob ausschließlich freies Gas bei der Gashydrat-Kristallisation verwendet wird, oder ob nach einem Kristallisationsbeginn aus der freien Gasphase auch gelöstes Gas zur Clathratgenese genutzt wird/wurde. Für die primäre Bildung von Gashydrat um eine Methanblase muß von einer Kristallisation an der Grenzschicht vom Gas zum Porenwasser ausgegangen werden. Möglicherweise bilden sich schon während der Ebullition verteilte auf der Blasenoberfläche Kristallisationskeime, deren Anzahl und Größe zunimmt, bis durch die entstehende Gashydrathülle das freie Gas der Gasblase vom Porenwasser isoliert ist. Die maximale Dicke dieser Hülle könnte mit den beobachteten ca. 300 µm als typischer Gashydratdicke direkt um die Blasenporen übereinstimmen. Gleichzeitig mit der Kristallisation der Gashydrathülle aus der freien Gasphase muß die Blase infolge des Gasentzugs an Größe abnehmen. Berechnet man für eine idealisierte, als Kugel angenommene Blase mit dem Durchmesser  $d$  und einer minimal nötigen Gaskonzentration für die Gashydratbildung (Volumenverhältnis freies Gas : Gashydrat = 150 : 1; SLOAN, 1990), folgt nach Gleichung [6.1] das in Abb. 6.28 dargestellte maximal mögliche Gashydratvolumen (GV). Die hieraus zu bildende größtmögliche Wandstärke  $W$  um die dann gasfreie Blase berechnet sich nach [6.2a] und zeigt einen linearen Zusammenhang relativ zum Blasen-/Kugeldurchmesser.

$$GV = \frac{\Pi}{6 \cdot 150} \cdot d^3 \quad [6.1]$$

$$GV = \frac{\Pi}{6} (d + 2W)^3 - \frac{\Pi}{6} d^3 \quad [6.2]$$

$$W = \frac{\sqrt[3]{\frac{d^3}{150} + d^3} - d}{2} \quad [6.2a]$$

Aus Abb. 6.28 wird deutlich, daß die theoretisch maximal mögliche Wandstärke nur ca. 0,11 % des Blasendurchmessers ausmacht. Da auch relativ zu den Längsachsen der größten Blasen (1,5 cm) die konstant dicken Gashydratsäume (300 bis 400 µm) noch ca. 2 % des Durchmessers entsprechen, muß von einem deutlichen Schrumpfen der Gasblase bei der Gashydrat-Kristallisation ausgegangen werden, wenn nicht eine Gashydrat-Kristallisation auch aus der gelösten Gasphase möglich ist.



**Abb. 6.28:** Dargestellt sind die Beziehungen zwischen dem Durchmesser einer Kugel und deren Volumen, dem entsprechenden Gashydrat-Volumen bei einem Gas-Gashydrat-Volumenverhältnis von 150 : 1 (nach [6.1]) und die maximal mögliche Wandstärke um diese dann gasfreie Kugel/Blase (nach [6.2a]).

Genaue Kristallisationsabläufe und die Geschwindigkeit, mit der sie ablaufen, sind bisher jedoch noch nicht eindeutig geklärt (KVENVOLDEN, 1998). Es wird angenommen, daß die Kristallisation beginnt, nachdem die Agglomeration labiler Gashydrat-Cluster eine kritischen Größe überschritten hat (CHRISTANSEN & SLOAN, 1994; SLOAN, 1998). BREWER et al. (1997) beobachteten bei in situ Experimenten zur Bildung von Gashydrat eine Kristallisation um Gasblasen, die innerhalb einer Minute abgeschlossen war. Dies kann auch für die Genese der hier untersuchten Gashydrate angenommen werden.

### 6.7.2 Geochemische und isotopische Analysen des Gashydrats und seine thermodynamischen Stabilitätsbedingungen

Bei der Untersuchung von Gashydraten stellt sich generell die Frage nach der Gasgenese. An Cold Vent-Lokationen lassen sich hieraus Aussagen über die Fluidherkunft und das geochemische Milieu ableiten, aus dem die Fluide stammen oder mit dem sie wechselwirkten. Weiterhin stellt sich im Hinblick auf eine mögliche Methan- und Wasserfreisetzung während einer Gashydrat-Zersetzung und eine dadurch bedingte Beeinflussung der Cold Vent-Fluide die Frage nach ihrer thermodynamischen Stabilität (Kap. 3.3.1). Verantwortlich hierfür ist neben den Druck- und Temperaturbedingungen die Komposition der eingeschlossenen Gase sowie die Zusammensetzung und Konzentration gelöster Ionen im Porenwasser (SLOAN, 1990; DHOLABHAI et al., 1991). In der Natur sind es zusätzlich schwer zu quantifizierende



sedimentologische Parameter wie die Porenraum- und Korngrößenverteilung, die Einfluß auf die Hydratstabilität nehmen (CHA et al. 1988; SLOAN, 1990; HANDA & STUPIN, 1992).

Für die Beantwortung dieser Fragen wurden daher nicht mit Sediment kontaminierte Gashydratproben in einer Entgasungsanlage in eine Gas- und Wasserphase getrennt und anschließend geochemisch und isotopisch analysiert. Typischerweise dominiert in natürlichen Gas-Clathraten Methan mit über 98 Vol.% (KVENVOLDEN, 1993). Die in TVG 18 geborgenen Hydrate zeichnen sich zusätzlich durch einen relativ hohen H<sub>2</sub>S-Gehalt aus, neben Spuren von Ethan, Propan sowie Kohlendioxid (Tab VI.3). Ebenfalls H<sub>2</sub>S-haltige Gashydrate sind von der ODP Bohrung 892 am nördlichen Gipfel beschrieben worden (KASTNER et al., 1995 a, 1998). Die hierbei analysierten, sehr hohen H<sub>2</sub>S-Konzentrationen (> 10 Vol.%) sind eventuell auf eine Kontamination durch anhaftendes Sediment zurückzuführen. Da im Porenwasser der umgebenden Sedimente extrem hohe H<sub>2</sub>S-Konzentrationen auftreten, führen bereits kleine Sedimentverunreinigungen zur Erhöhung der H<sub>2</sub>S-Gehalte im Gashydrat.

Die sehr geringen Konzentrationen an C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> und CO<sub>2</sub> in den analysierten Proben von TVG 18 deuten mit einem Verhältnis von C<sub>1</sub>/(C<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>) > 60.000 übereinstimmend mit den Proben von ODP Bohrung 892 (WHITICAR, 1995) auf eine biogene Methanquelle hin (BERNARD et al. 1978; WHITICAR, 1990; WHITICAR, 1996). Ergänzend bestätigen die leichten δ<sup>13</sup>C-Werten des Methans mit -65 ‰ PDB (Tab VI.3), daß biogenes Methan als Kohlenstoffquelle für die oberflächennahe Gashydratbildung genutzt wurde, wobei mit großer Wahrscheinlichkeit ein hoher Anteil aus einer in situ Methanogenese stammt (WHITICAR et al., 1995). Der Einfluß von thermogenem Methan und eine daraus abzuleitende Migration von Fluiden aus größerer Tiefe kann ausgeschlossen werden, da dies zwar nur mäßig schwerere δ<sup>13</sup>C-Werte, aber deutlich höhere Konzentrationen von Ethan und Propan bewirken würde (SASSEN & MACDONALD, 1994; WHITICAR et al., 1986; WHITICAR, 1996). Leider war es nicht möglich, das δD-Isotopensignal des Methans zu bestimmen, so daß eine Korrelation zwischen den δ<sup>13</sup>C- und δD-Daten als sicherer Diskriminierungsparameter für eine sehr wahrscheinliche Methanbildung durch CO<sub>2</sub>-Reduktion nicht erfolgen konnte (CLAYPOOL & KAPLAN, 1974; WHITICAR et al., 1996; sowie Kap. 3.1.2).

**Tab VI.3:** Gaszusammensetzung der Clathrate von TVG 18 sowie die C-Isotopenwerte der einzelnen Gasspezies.

Probe	CH <sub>4</sub> Vol. %	H <sub>2</sub> S Vol. %	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> Vol. ppm	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> Vol. ppm	CO <sub>2</sub> Vol. ppm
1	96,72	3,28	12,1	0,7	2,3
2	97,14	2,86	13,9	0,6	1,1
3	98,50	1,49	7,9	0,4	2,8
4	97,13	2,87	15,3	0,5	1,2
Mittelwert	97,4	2,6	12,3	0,5	1,9
Probe	δ <sup>13</sup> C CH <sub>4</sub> ‰ PDB	δD CH <sub>4</sub> ‰ PDB	δ <sup>13</sup> C C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ‰ PDB	δ <sup>13</sup> C C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ‰ PDB	CH <sub>4</sub> / (C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )
1	-65,8	n.n.	-34,7	-28,8	75797
2	-63,3	n.n.	-37,5	n.n.	66991
3	-65,8	n.n.	-39,3	n.n.	118680
4	-65,2	n.n.	-36,2	n.n.	61474
Mittelwert	-65,03		-36,93		80736

Bei der Untersuchung des Clathrat-Wassers bestätigte sich die bekannte Anreicherung der relativ schweren  $^{18}\text{O}$ - und D-Isotope im Clathratgitter mit Isotopenwerten von 1,73 bis 2,70 ‰ SMOW für  $\delta^{18}\text{O}$  und von 5,3 bis 11,9 ‰ SMOW für  $\delta\text{D}$ . Geochemische Untersuchungen der isotopisch analysierten Proben zeigten zudem einen Chloridgehalt zwischen 40 bis 50 mmol/L (Tab VI.4), der auf eine Kontamination durch eine salzhaltige Lösung hindeutet, da Gashydrate bei der Bildung keine gelösten Ionen in das Kristallgitter einbauen (SLOAN, 1990). Eine mögliche Quelle wäre normales Porenwasser, das in den Blasen Hohlräumen oder -zwickeln während der Gashydratbildung gefangen oder später eindiffundiert sein könnte. Nicht auszuschließen sind residuale Laugen, die bei der Gashydratgenese im Porengefüge zurückbleiben. Setzt man jedoch für die verursachende Lösung den Chloridgehalt von 555 mmol/l des "normalen" Porenwassers voraus, entsprechen die analysierten Konzentrationen einem Porenwasser-Anteil von 7,5 bis 9,1 % (Tab. VI.4).

Probe	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW	$\delta\text{D}$ ‰ SMOW	Chlorid mmol/l	Porenwasser Anteil %	$\delta^{18}\text{O}$ korrigiert ‰ SMOW
1	2,7	11,9	40,67	7,5	2,9
2	2,44	10,4	50,62	9,1	2,7
3	1,73	5,3	n.b.	-	-
Mittelwert	2,29	9,2	45,65	8,3	2,8

**Tab VI.4:** Isotopische Zusammensetzung des Gashydrats sowie die gemessenen Chloridkonzentrationen und die sich daraus ableitenden Anteile eines Porenwassers mit 555 mmol/L Cl<sup>-</sup> im Gashydratgefüge.

Durch die nachgewiesene Kontamination des Clathratwassers mit einer zweiten, salzhaltigen Lösung entsprechen die  $\delta^{18}\text{O}$ - und  $\delta\text{D}$ -Isotopenwerte nicht dem reinen Clathratwasser. Berechnet man den Isotopenwert des reinen Gashydratwassers mit dem ermittelten Anteil normalen Porenwassers und einem hierfür anzunehmenden  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 0 ‰ SMOW, so folgt nach Gleichung [6.3a] ein korrigierter  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte von 2,9 bis 2,7 ‰ SMOW (Tab VI.4).

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{gem.}} = \text{Vol.}_{\text{Por.}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Por.}} + \text{Vol.}_{\text{Hyd.}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Hyd.}} \quad [6.3]$$

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{Hyd.}} = (\delta^{18}\text{O}_{\text{gem.}} - \text{Vol.}_{\text{Por.}} \cdot \delta^{18}\text{O}_{\text{Por.}}) / \text{Vol.}_{\text{Hyd.}} \quad [6.3a]$$

Dieser Sauerstoff-Isotopenwert des Clathrat-Wassers ändert sich auch nicht wesentlich, wenn für die Korrektur der gemittelte Porenwasserwert von TVG 18 verwendet wird (-0,47 ‰ SMOW, Tab VI.5) und stimmt insgesamt mit den bei der ODP Bohrung 892 geborgenen und analysierten Clathraten (2,77 ‰ SMOW; KASTNER et al., 1995 a) und der theoretischen Fraktionierung überein (Kap. 3.3.1).

**Tab VI.5:** Isotopische Zusammensetzung des Porenwassers von TVG 18.

Kern	Tiefe cm	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW	$\delta\text{D}$ ‰ SMOW
2	2 - 4	-0,44	-6
1	2 - 4	-0,51	-9,7
1	4 - 6	-0,66	-8,3
1	8 - 10	-0,38	-10,7
1	10 - 13	-0,37	-2,6
Mittelwert		-0,47	-7,46

Mit dem bestimmten Porenwasser-Anteil von max. 9,1 Vol.% muß für den Porenraum des Gashydrat-Blasengefüges von einer weitgehenden Füllung mit Gas ausgegangen werden, da die Porenwassermenge

nicht ausreicht, die ca. 40 % Blasenvolumen zu füllen. Dies stimmt auch mit Beobachtungen an Bord überein, da an frisch aufgebrochenen Handstücken offene und nicht wassergefüllte Blasen zu erkennen waren.

### *Stabilitätsbedingungen der untersuchten Gashydrate*

Aus der Bestimmung der Stabilitätsbedingungen soll gezeigt werden, daß sich Gashydrate am Hydrate Ridge innerhalb des Stabilitätsfeldes befinden, wobei besonders auf die Hydrate von TVG 18 eingegangen wird. Hierzu wurde die Phasengrenze für die analysierte Gaszusammensetzung im Clathrat mit einem von SLOAN (1990) veröffentlichten Computerprogramm (CSMHYD) ermittelt und auf den Salzgehalt des Porenwassers in Anlehnung an DICKENS & QUINBY-HUNT (1994, 1997) korrigiert. Dabei zeigte sich, daß die nach SLOAN ermittelte Phasengrenze für Methanhydrat in reinem Wasser (basierend auf thermodynamischen Berechnungen) nicht genau mit dem von DICKENS & QUINBY-HUNT (1994) experimentell ermittelten Stabilitätsverlauf übereinstimmt (Abb. 6.29). Dies kann wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Ansätze zur Bestimmung der Phasengrenze zurückgeführt werden, ist aber aufgrund der geringen Diskrepanz für die Stabilitätsbedingungen der Gashydrate am Hydrate Ridge nicht von grundlegender Bedeutung.

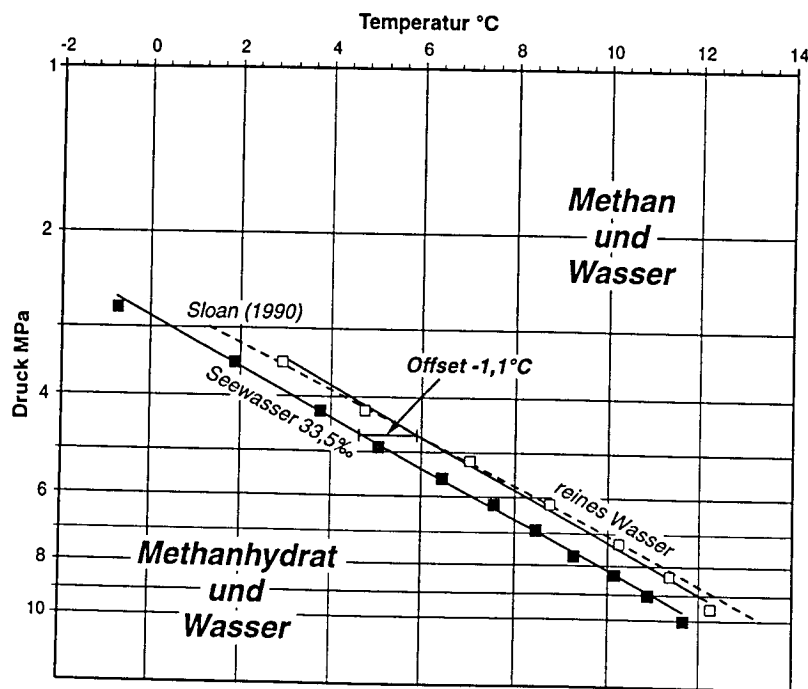


Abb. 6.29: Gegenüberstellung des Phasenübergangs reiner Methan-Gashydrate in salzfreiem Wasser (offene Quadrate DICKENS & QUINBY-HUNT, 1994; gestrichelte Linie berechnet nach SLOAN 1990) und in Seewasser mit ca. 33,5 ‰ (schwarze Quadrate DICKENS & QUINBY-HUNT, 1994). In Seewasser verschiebt sich die Phasengrenze um einen Temperatur-Offset von ca. 1,1°C zu niedrigeren Temperaturen und bewirkt eine Verkleinerung des Stabilitätsfeldes.

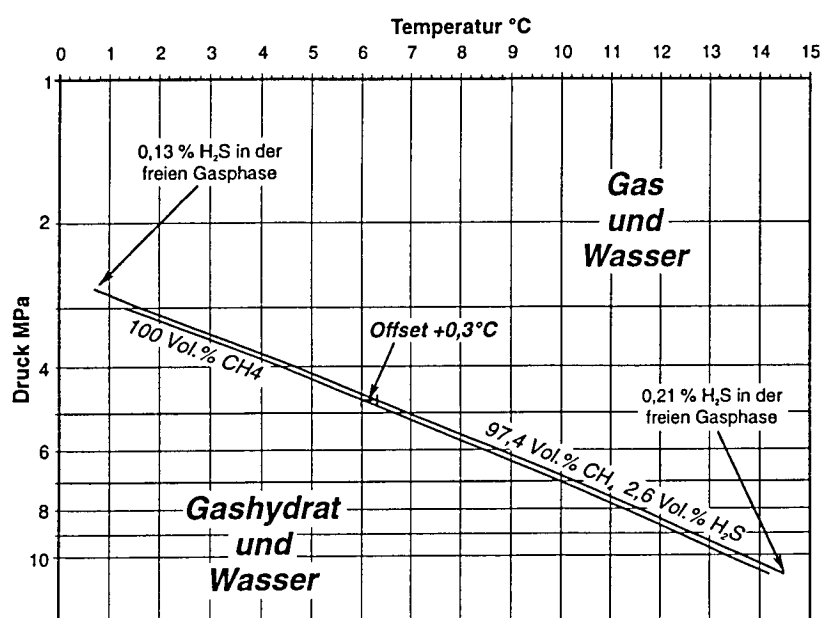
### *Stabilitätsfeld-Vergrößerung um 0,3°C durch den Einbau von 2,6 Vol.% H<sub>2</sub>S*

Um die stabilisierende Wirkung des im Gegensatz zum Methan größeren H<sub>2</sub>S-Moleküls zu ermitteln, wurde der Verlauf des Phasenübergangs von freiem Gas und Wasser zu festem Gashydrat in reinem Wasser für reines Methanhydrat sowie für die Gashydrate aus TVG 18 mit 98,4 Vol.% CH<sub>4</sub> und 2,6 Vol.% H<sub>2</sub>S berechnet (Computerprogramm CSMHYD, SLOAN, 1990). Aus Abb. 6.30 geht hervor, daß der H<sub>2</sub>S-Einbau eine Vergrößerung des Stabilitätsfeldes mit einem druckkonstanten Temperatur-Unterschied (Offset) von +0,3°C bewirkt. Um dabei eine Clathratstruktur mit konstant 2,6 Vol.% H<sub>2</sub>S über den untersuchten Druck- und Temperaturbereich zu generieren, muß die freie Gasphase eine druck-



abhängige  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration von 0,13 Vol.% bei 275 MPa bis zu 0,21 Vol.% bei 1100 MPa aufweisen (linear steigend). Die Ursache hierfür liegt am druck- und temperaturabhängigen Verteilungskoeffizienten der Gaskomponente ( $K_{\text{vs}}$ ) zwischen der wasserfreien Gasphase und der wasserfreien Festphase des Solid Solution-ähnlichen Systems (SLOAN, 1990). Hierdurch wird  $\text{H}_2\text{S}$  ebenso wie Ethan, Propan und Butan relativ zur Gasphase im Clathrat angereichert, während Methan oder Stickstoff überwiegend in der Dampfphase bleiben.

Typischerweise verläuft die Phasengrenze annähernd logarithmisch über ein definiertes Tiefenintervall (DICKENS & QUINBY-HUNT, 1994). Mit den Gleichungen [6.4] für eine reine Methan-Gasphase und [6.6] für Methanhydrat mit zusätzlich 2,6 Vol.%  $\text{H}_2\text{S}$  können gesicherte Aussagen über die Druckbedingungen der Stabilitätsgrenze zwischen 3 und 11 MPa vorgenommen werden. Bei Temperaturen unterhalb von  $0^\circ\text{C}$  nimmt die Steigung im Vergleich dagegen stark ab (SLOAN, 1990), so daß mit den hier vorliegenden Gleichungen keine korrekte Druckberechnung für diesen P/T-Bereich möglich sind.



**Abb. 6.30:** Phasengrenzen in reinem Wasser für Methanhydrat und einem Mischhydrat aus  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CH}_4$ , das der Zusammensetzung aus TVG 18 entspricht. Die stabilisierende Wirkung der größeren  $\text{H}_2\text{S}$ -Moleküle verschiebt die Phasengrenze konstant um  $0,3^\circ\text{C}$ . Für die Berechnungen mit dem Computerprogramm CSMHYD (SLOAN, 1990) mußte eine sich linear ändernde  $\text{H}_2\text{S}$ -Konzentration in der gelösten Gasphase angenommen werden (0,13% bis 0,21%).

Reines Methanhydrat in reinem Wasser:

$$P \text{ (MPa)} = 2,581 \cdot e^{0,101 \cdot t(^{\circ}\text{C})}$$

3 - 11 MPa [6.4]

$$P \text{ (MPa)} = 1,953 \cdot e^{0,1214 \cdot t(^{\circ}\text{C})}$$

11 - 28 MPa [6.5]

Methanhydrat mit 2,6 Vol.%  $\text{H}_2\text{S}$  in reinem Wasser:

$$P \text{ (MPa)} = 2,527 \cdot e^{0,1002 \cdot t(^{\circ}\text{C})}$$

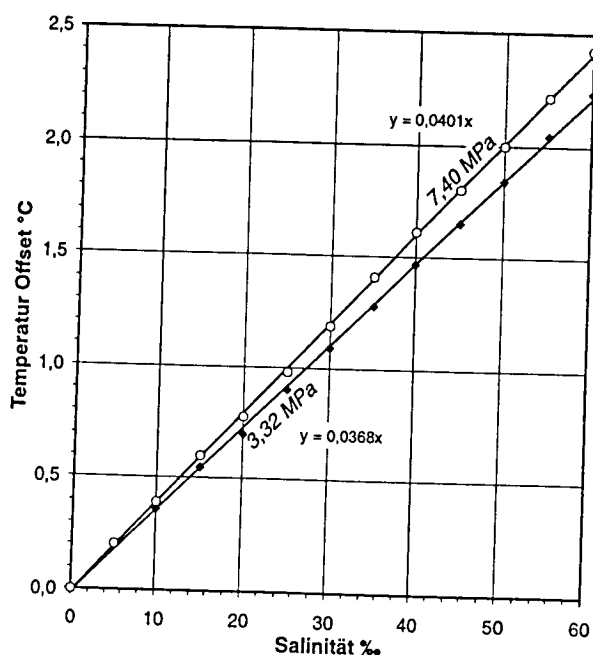
3 - 11 MPa [6.6]

Für die Bestimmung der Phasengrenze reiner Methanhydrate bei höherem Druck (11 - 28 MPa) kann die in Gleichung [6.5] dargestellte Beziehung verwendet werden. Im Vergleich zum relativ geringen Temperatur-Offset von nur  $0,3^\circ$  sollten die Gleichungen [6.4] und [6.5] auch eine gute Abschätzung der Stabilitätsbedingungen für die Mehrzahl der natürlich vorkommenden Gashydrate ermöglichen.

**Salzgehaltskorrektur der Phasengrenze**

Um den Einfluß der im Porenwasser gelösten Ionen auf den Verlauf der Phasengrenze reiner Methanhydrate zu untersuchen, bestimmten DICKENS & QUINBY-HUNT (1994) in Labor-Experimenten den Temperaturunterschied bei der Hydratbildung in reinem Wasser und in Meerwasser mit einer Salinität von ca. 33,5‰. Nach ihren Untersuchungen ergibt sich ein druckkonstanter Offset von  $-1,1^{\circ}\text{C}$  (Abb. 6.29).

Generell resultiert der Temperatur-Offset bei der Anwesenheit gelöster Salze aus der Entropie-Erniedrigung der Wassermoleküle und nicht aus der Beeinflussung der Hydrat-Enthalpie bei der Clathrat-Kristallisation. Letztendlich ist die Aktivität des Wassers der einzige Parameter, der durch die Zugabe gelöster Salze den Verlauf des Phasenüberganges zwischen festem Gashydrat und der gelösten Gasphase beeinflusst (DICKENS & QUINBY-HUNT, 1994). DICKENS & QUINBY-HUNT (1997) zeigen, wie aus einer angenommenen mittleren Meerwasserzusammensetzung die Aktivität des Wassers für Salinitäten zwischen 0 und 60 ‰ berechnet werden kann und welche Temperaturen einem Phasenübergang in Abhängigkeit von der Salinität entsprechen. In Abb. 6.31 ist die Veränderung des Temperatur-Offsets relativ zu salzfreiem Wasser über den jeweiligen Salinitäten aufgetragen, wobei keine Druckkorrektur der Aktivitäten des Wassers berücksichtigt ist, so daß sich zwei unterschiedlich steile Geraden bei 3,32 und 7,40 MPa Druck ergeben. Unter der Annahme, daß eine Lösung die gleiche chemische Zusammensetzung wie Meerwasser hat, kann über die Ermittlung der Salinität der salzbedingte Temperatur-Offset zu reinem Methanhydrat bestimmt werden.



**Abb 6.31:** Temperatur-Offsets in Abhängigkeit von der Salinität einer mittleren Meerwasserzusammensetzung (nach DICKENS & QUINBY-HUNT, 1997).

Um die nach SLOAN (1990) berechnete Phasengrenze auf die maximal gemessenen Chloridgehalte am Hydrate Ridge von 531 mmol/L (Salinität 33,21 ‰; Ventfeld am nördlichen Gipfel) bis zu 560 mmol/L (Salinität 34,98 ‰; SUESS & BOHRMANN, 1997) bei TVG 18 zu korrigieren, wurde ein konstanter Offset in der Temperatur von  $-1,30^{\circ}\text{C}$  verwendet (Abb 6.31). Dies geschah unter der Annahme, daß keine Be-

einflussung durch den  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt der Clathrate auf den Temperatur-Offset besteht. In Abb. 6.32 ist der Verlauf der so ermittelten Phasengrenze gegen die Wassertiefe (Dichte  $1,0275 \text{ kg/L}$ ) aufgetragen. Die während der EXPLOS-Profile 5 und 17 gemessenen in situ Temperaturen belegen, daß sowohl der nördliche als auch der südliche Gipfel des Hydrate Ridge deutlich innerhalb des Stabilitätsbereiches sowohl für  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiges als auch für reines Methanhydrat liegen.

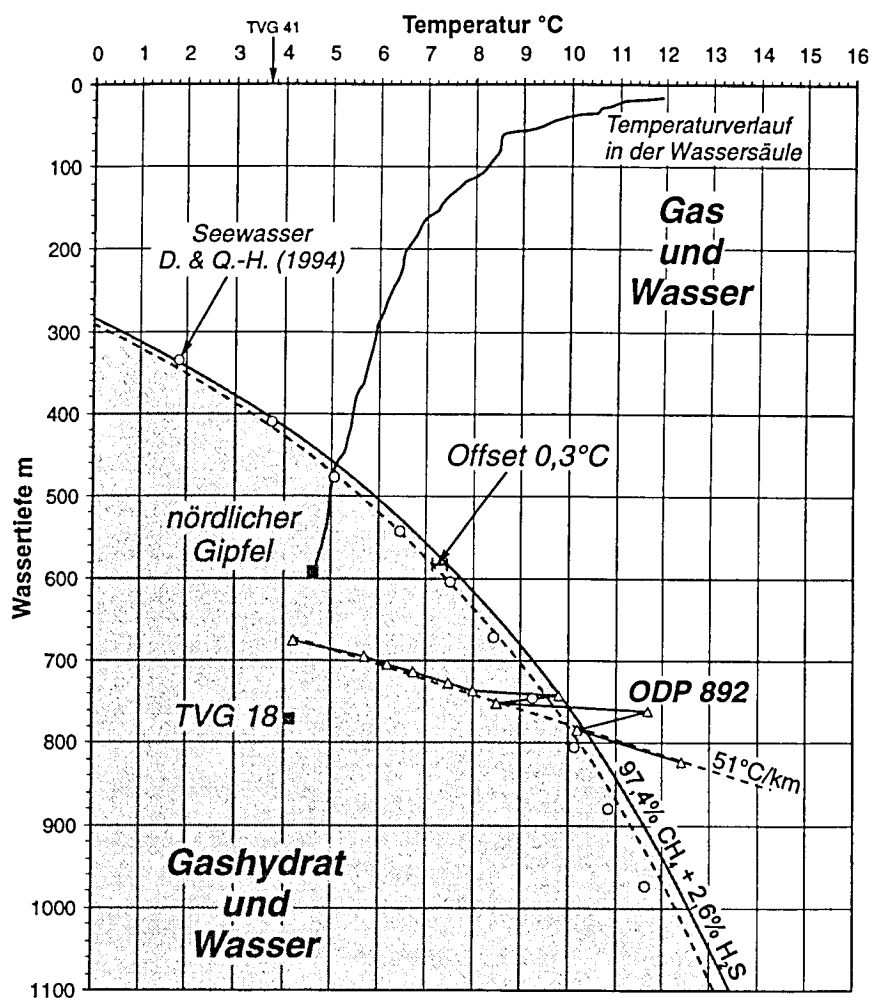


Abb. 6.32: Phasendiagramm für reines Methanhydrat und das bei TVG 18 geborgene  $\text{H}_2\text{S}$ -haltige Gashydrat, korrigiert für Meerwasser. Beide Gipfelbereiche befinden sich deutlich innerhalb des Stabilitätsfeldes. Für den nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge ist der Temperaturverlauf durch die Wassersäule (SUESS & BOHRMANN, 1997) sowie das Temperaturprofil der ODP-Bohrung 892 mit einem geothermischen Gradienten von  $51^\circ\text{C/km}$  (WESTBROOK et al., 1994) dargestellt. Die Mächtigkeit der Gashydratstabilitätszone beträgt hiernach 140 m.

### 6.7.3 Mineralogische / geochemische Analysen sowie $^{14}\text{C}$ -Alter am Karbonat

Neben den typischen Gesteinen des Typs GK-BcA wurden an Station TVG 18 zusätzlich zwei karbonatische Mudstones geborgen, die sich mineralogisch und isotopisch deutlich von den für diese Station typischen aragonitischen Kollapsbreccien unterscheiden. Mikrosondenanalysen an den Breccien sollten zeigen, ob die beobachtete Zonierung der lagigen, botryoidalen Aragonitzemente und ihr Auftreten relativ zur Mg-calcitischen Mikritmatrix mit einer Veränderung in der chemischen Zusammensetzung verbunden ist, aus welcher sich diese unterschiedlichen Mineralfällungen ableiten lassen (Kap. 3.1.1).

#### Karbonate vom Typ M-h

Die Karbonatphase der beiden mikritischen Handstücke (M-h und M-tk) besteht aus Dolomit (49 und 52 Mol%  $\text{MgCO}_3$ ) mit einem  $\text{CaCO}_3$  äquivalenten Karbonatgehalt von 79,8 und 84,9 Gew.%. Ihre  $\text{C}_{\text{org}}$ -Analysen zwischen 0,21 und 0,33 Gew.% zeigen ähnlich niedrige Werte, wie sie auch in den Gesteinen

des gleichen Typs am nördlichen Rücken analysiert wurden. Isotopisch heben sie sich deutlich von den Gashydrat-Karbonaten ab, sowohl durch schwere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte von -7,22 und -25,31 ‰ PDB als auch durch schwerere  $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen mit 7,20 und 5,31 ‰ PDB. Im Vergleich zu Gesteinen des gleichen Typs ist ihre äußere Form eher kugelig ausgebildet, mit einer Größe von ca. 5 und 10 cm. Sie zeigen einen weniger deutlich ausgebildeten Oxidationssaum, der sich von einem mittelgrauen, pyritreichen Innenbereich abhebt und andeutungsweise einen Fe/Mn-Überzug, der auf eine zumindest zeitweilige Lagerung auf der Sedimentoberfläche hinweist. Obwohl sie mineralogisch, strukturell und texturell mit den Karbonaten des gleichen Typs übereinstimmen, unterscheiden sich isotopisch aufgrund schwerer  $\delta^{13}\text{C}$  Werte von den Gesteinen am nördlichen Rücken. Im  $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ -Diagramm nehmen sie eine Übergangsposition zwischen den extrem  $^{13}\text{C}$ -angereicherten Analysen der Gruppe A und den Gruppen B bis E ein (Abb. 6.11 Kap. 6.3.1). Ihre Bildung im Sediment und die anschließende Freilegung durch erosive Prozesse ist jedoch mit der Genese der karbonatischen Mudstones vom nördlichen Gipfel identisch.

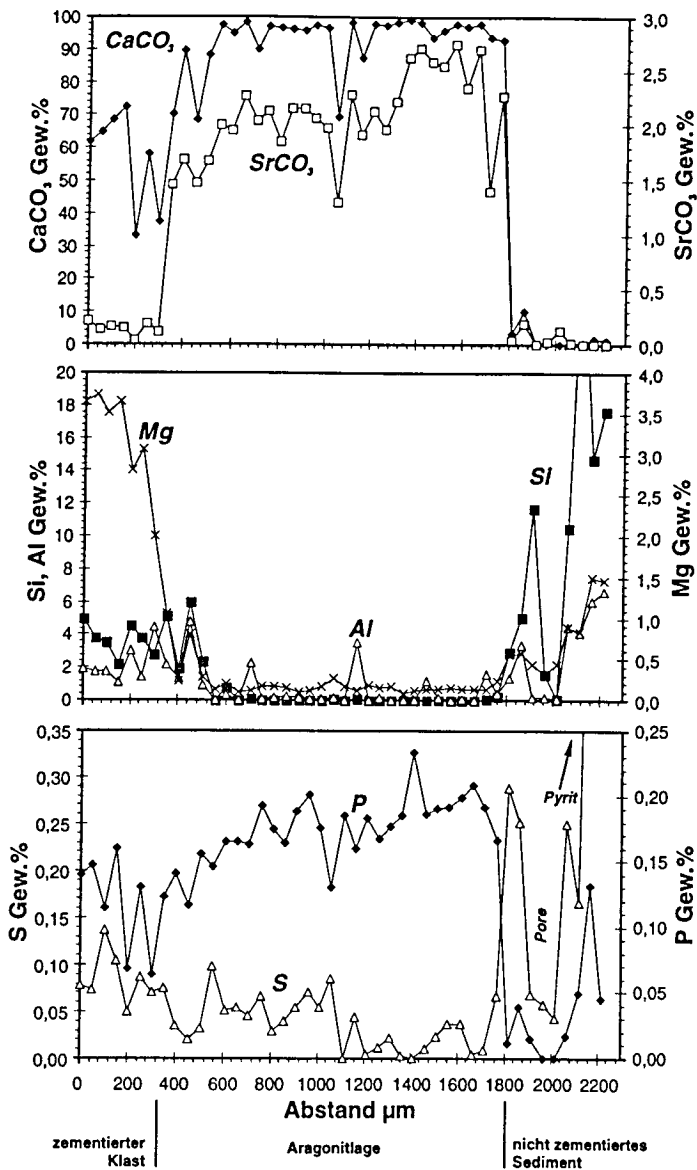
#### *Mineralogische und geochemische Analysen an den Gashydrat-Karbonaten vom Typ GK-BcA*

**XRD-Untersuchungen** zeigen für die siliziklastische Sedimentmatrix neben den mikroskopisch identifizierten Mineralphasen Quarz und Feldspat noch Chlorit und Illit als Hauptgemengteile des terrigenen Detritus. Für die Karbonatzusammensetzung (Tabelle im Anhang), bestimmt nach der in Kap. I.3 (Anhang) dargestellten Methode, zeigt sich neben Aragonit als der weit dominierenden Phase (im Mittel 84 Gew.%) eine Hoch-Mg-Calcitphase mit 12 - 20 Mol%  $\text{MgCO}_3$  (im Mittel 17 Mol%). Insgesamt liegen die **Karbonatgehalte** über 64 Gew.%, wobei Schwankungen auf Inhomogenität der Proben infolge der Kristallisation von aragonitreichen bis reinen Aragonitlagen zurückzuführen sind. Der  **$C_{\text{org}}$ -Anteil** ist mit 0,1 Gew.% (in reinem Aragonit) bis 0,8 Gew.% im Vergleich zu andern Karbonattypen ähnlich hoch. Isotopische Untersuchungen am Gesamtkarbonat sowie separat beprobte Aragonitlagen werden zusammen mit Ausführungen zur Korrektur der mineralogisch bedingten Isotopenfraktionierung und der Karbonatparagenese in Kap. 6.7.4 dargestellt.

Um eine eventuelle Phosphor- oder Schwefel-Anreicherung als beeinflussende Parameter bei der konkurrierenden Karbonatausfällung zwischen Aragonit und Mg-Calcit zu untersuchen (Kap. 3.1.1), wurden **EMS-Analysen** entlang von Meßprofilen über reine Aragonitsäume bis in angrenzende Sedimentbereiche durchgeführt. Das als Beispiel in Abb. 6.33 dargestellte Profil der Probe L reicht von einem aragonitisch / Mg-calcitisch zementierten Klast (links; 0 - 320  $\mu\text{m}$ ) über eine botryoidale Aragonitlage bis in unverfestigtes Sediment (rechts; 1800 - 2240  $\mu\text{m}$ ). Charakteristisch ist dabei der displazive Ersatz von Ca durch Sr im Aragonitgitter zu erkennen, mit typischen Gehalten zwischen 1 und 2,5 Gew.%  $\text{SrCO}_3$  (Abb. 6.33). Die prägnanten Konzentrationszunahmen im  $\text{SrCO}_3$ -Gehalt markiert dabei deutlich die Begrenzung der Aragonitlage. Ausgehend vom zentralen Bereich nimmt der  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt im Klast auf 30 - 70 Gew.% ab (links). Gleichzeitig belegt die Zunahme der Mg-Konzentration das Vorhandensein einer zementierenden Mg-Calcitphase mit ca. 12 Gew.%  $\text{MgCO}_3$  äquivalent zum Mg-Gehalt. Im Gegensatz dazu zeigt sich im unzementierten Sedimentbereich ein Rückgang des Karbonatgehalts auf annähernd 0 Gew.% mit einem parallelen Anstieg von Al und Mg. Dies wird hervorgerufen durch eine Tonmineralmatrix, die



nicht durch kristallisierende Karbonatminerale verdünnt ist. Generell zeigt sich, daß für solche Bereiche die Mikrosondenanalyse nur bedingt einsetzbar ist, da Mischanalysen von benachbarten Mineralkörnern erfolgen oder offene Porenräume zu Lücken im Analyseprofil führen. Ähnliches gilt auch für zementierte Sedimentbereiche oder Klasten, nur daß hier aufgrund der mikritischen Zementation Aussagen über die Zusammensetzung und Veränderung der Karbonatphasen dennoch möglich sind.



**Abb. 6.33:** EMS-Analysenprofil über einen aragonitisch / Mg-calcitisch zementierten Klast (links), eine reine Aragonitlage bis zu unverfestigtem Sediment (rechts). Erläuterungen siehe Text.

Auffallend ist die gute Korrelation zwischen Phosphatkonzentration und  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt, die in allen analysierten Profilen deutlich ausgebildet war. Dies zeigt, daß Phosphat adsorptiv an die Kristalloberflächen von Karbonat gebunden wird (z.B. BURTON, 1993; Kap. 3.1.1). Ein erhoffter signifikanter Unterschied im P-Gehalt zwischen Mg-calcitisch zementiertem Sediment und reinem Aragonit, der als möglicher Hinweis auf einen wechselnden Phosphatgehalt im Porenwasser interpretiert werden könnte wurde dagegen in keinem der analysierten Meßprofile gefunden. Ebenso wie Phosphat beeinflussen auch Sulfat und die daran gekoppelten chemischen Milieubedingungen des Porenwassers die Bildung von Aragonit und Calcit. Aber auch die Schwefel-Analysen lassen keinen eindeutigen Trend entlang der Meßprofile

erkennen, wobei eine Aragonitpräzipitation bei höheren Sulfatgehalten - unter der Voraussetzung, daß die analysierten S-Konzentrationen ehemaliges Sulfat repräsentieren - und eher oxidierenden Milieubedingungen gegenüber Calcit bevorzugt werden würde (Kap. 3.1.1). Die Interpretation wird durch die Zumischung von silikatischem Detritus, der durch einen reinen Verdünnungseffekt die Abnahme der Phosphatkonzentration im Bereich des zementierten Klasts wahrscheinlich bewirkt hat, (Abnahme im P- und  $\text{CaCO}_3$ -Gehalt um ca. 30%) zusätzlich kompliziert.

Es wird daher darauf verzichtet, alle gemessenen Mikrosondenprofile hier darzustellen. Allgemein wird aber deutlich, daß leichte Schwankungen im Sr-Gehalt der Aragonitlagen einhergehen mit unterschiedlichen Kristallisationsphasen und einer eventuellen Beeinflussung durch Sulfat (Abnahme des Sr-Gehaltes, schwacher Anstieg in der S-Konzentration; Abb. 6.33). Weiter zeigte sich, daß die sehr geringen Fe- und Mn-Gehalte sowohl im Aragonit aber vor allem in den calcitisch zementierten Bereichen eine Fällung von Fe- oder Mn-Calcit Mischphasen ausschließen. Die Gehalte an Ti und Ba sind generell sehr niedrig ( $\text{Ti} < 0,05$ ;  $\text{Ba} < 0,1$  Gew.%) und zeigen keinen Trend entlang der Profile. Nur bei Ti ist gelegentlich eine Anreicherung in vermutlichen Schwermineralkörnern zu erkennen. Kalium ist ebenso wie Natrium eindeutig an terrigene Feldspatkörner gebunden, nur weist Natrium zusätzlich eine gleichmäßige Konzentration von ca. 0,2 Gew.% auf, unabhängig davon, ob zementiertes Sediment oder reiner Aragonit analysiert wurden.

#### ***Methanotrophe Biomarker in der Kohlenwasserstofffraktion aufgelöster Aragonitlagen***

Für die Detektion möglicher methanotropher Biomarker wurde die Kohlenwasserstofffraktion einer isoliert gefundenen reinen Aragonitlage (TVG 18 D), reinem Aragonit aus Gashydrat (TVG 18 Gh B; Tafel VI.3 C) sowie ausschließlich Mg-calcitisch zementiertem Sediment (TVG 18 Tüte) gaschromatographisch untersucht. Zusätzlich wurden von Probe D amorphe, organisch erscheinende Überzüge ( $< 100 \mu\text{m}$  dick) von der botryoidal ausgebildeten Lagenseite präpariert und ebenfalls untersucht. Es zeigte sich, daß außer in der Mg-calcitischen Probe *Crocetan* und PME (2,6, 10,15,19-Pentamethyleicosan) als isoprenoide Biomarker für methanotrophe Bakterien vorliegen, in einer im Vergleich zum SHUMAGIN-Arbeitsgebiet noch höheren Konzentration (pers. Mitt. M. ELVERT). Dies deutet auf Bio-mineralisationsprozesse an methanotrophen Bakterienfilmen hin. Für die Aragonitbildung in direktem Kontakt zum Gashydrat stellt sich die Frage, ob die Bakterien nicht aktiv den für sie 'mit Methan reich gedeckten Tisch der Gashydrate' abbauen und ob Aragonit in oberflächennahen Sedimentbereichen und mit hohem Sulfatangebot eine typische Begleiterscheinung von Methan-Hydraten ist.

#### ***$^{14}\text{C}$ -Alter des Karbonat-Kohlenstoffs***

Datierungen des  $^{14}\text{C}$ -Alters am reinen Aragonit von Handstück C (Tafel VI.3 D2) zeigten mit  $22.000 \pm 100$  Jahren ein etwas jüngerer Alter als Proben aus dem aragonitisch/Mg-calcitisch zementierten Brecienbereich mit  $23.000 \pm 100$  Jahren. Beide Altersdaten können nicht als Präzipitationsalter der jeweiligen Mineralphasen gewertet werden, sondern entsprechen 'lediglich' dem Alter des Kohlenstoffs, der zur Karbonatbildung genutzt wurde. Sie bestätigen jedoch eine rezente bis subrezente Umsetzung organischer Substanz in sehr oberflächennahen Sedimentbereichen, wenn für den südlichen Gipfel des Hydrate

Ridge eine ähnliche hohe Sedimentationsrate angenommen wird wie bei ODP-Bohrung 892 mit 27 cm/ka.

#### 6.7.4 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse und schwere $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwerte des Mg-Calcits

Um eine Rekonstruktion des Fluidmilieus zur Zeit der Aragonit- und Mg-Calcit-Präzipitation zu ermöglichen, wurden Analysen der stabilen Isotope  $\delta^{13}\text{C}$  und  $\delta^{18}\text{O}$  sowie des  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisses durchgeführt. Wie bei den Untersuchungen am nördlichen Gipfel wurden neben Gesamtproben auch gezielt reine Aragonitzemente und Muschelschalen beprobt. Für die Korrektur der mineralspezifischen Isotopenfraktionierung (Kap. 3.1.4) erfolgte die Isotopen-Probennahme parallel zur mineralogischen Beprobung. Strontiumisotope am Karbonat und insbesondere an der zur Zeit kristallisierenden Aragonitphase sollten einen möglichen Einfluß von Fluiden aus größerer Sedimenttiefe aufzeigen.

#### *Sr-Isotopenverhältnisse mit deutlichem Einfluß rezenten Meerwassers*

Anhand der  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnisse sowohl reiner Aragonite als auch an Breccienbereichen mit unterschiedlich hohen Mg-Calcit-Gehalten zeigt sich mit Werten zwischen 0,709212 bis 0,709145 (37 bis -30  $\Delta^{87}\text{Sr}$ ; Tab. VI.6) ein ausschließlicher Einfluß des rezenten Meerwassers. Im Vergleich zu den kleineren  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnissen einiger Proben am nördlichen Gipfel (TVG 36-2 und 41) oder zu Analysen von SAMPLE & KOPF (1995; ODP-Bohrung 892) kann eine Veränderung des Sr-Isotopenverhältnisses im Poren-/Bodenwasser durch tiefer generierte Fluide ausgeschlossen werden.

Gestein	Probe	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2$ sigma ppm	$\Delta^{87}\text{Sr}$ ppm
AA	ges 1	0,709180	8	5
C	Arag K1	0,709190	8	15
	Arag K2	0,709193	8	18
	Arag K3	0,709187	8	12
	Arag K2	0,709193	8	18
	Arag K2	0,709180	8	5
	dunkel 1	0,709166	8	-9
D	Arag K18	0,709145	8	-30
Gh A	Arag K3	0,709148	8	-27
L	ges 1	0,709212	9	37
Tüte	ges 1	0,709152	9	-23
W	Arag K19	0,709202	8	27
X	ges	0,709174	6	-1

**Tab. VI.6:**  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Verhältnis von Karbonatproben des TV-Greifens 18.

#### $\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta^{13}\text{C}$ -Isotopen der Gashydrat-Karbonate (Typ GK-BcA)

Für die  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten zeigen die Analysen der Gesamtproben zusammen mit den Proben reiner Aragonitlagen einen Schwankungsbereich von -53,02 bis -40,57 ‰ PDB und fallen damit in das Feld der Gruppe E (Abb. 6.34) zusammen mit einer Vielzahl von aragonitisch/Mg-calcitischen Karbonaten vom nördlichen Gipfel. Äquivalent zu diesen kann auch hier biogenes Methan als Kohlenstoffquelle für die Karbonatfällung angenommen werden. Die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte liegen mit 3,50 bis 4,84 ‰ PDB ebenfalls in einem Bereich, der für Cold Vent-beeinflußte Karbonatpräzipitate der Cascadia-Subduktionszone typisch ist (RITGER et al., 1987; SAMPLE & REID, 1998). Im  $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ -Diagramm ergibt sich für TVG 18 eine Häufung der Isotopendaten, wobei drei reine Mg-Calcit-Proben in einen geringfügig anderen sowie die Isotopenwerte einer Muschelschale (*Acharax sp.*) in einen deutlich anderen Bereich fallen (Abb. 6.34).

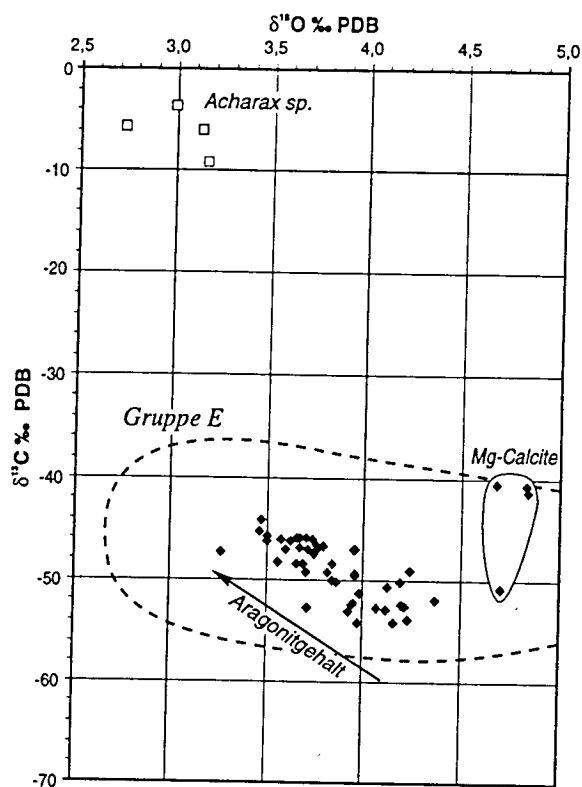


Abb. 6.34:  $\delta^{18}\text{O}/\delta^{13}\text{C}$ -Diagramm der Isotopenanalysen von TVG 18. Gestrichelt umrandet ist die Isotopen-Gruppe E des nördlichen Hydrate Ridge.

Generell deutet sich ein Trend von leichten  $\delta^{18}\text{O}$ - und schweren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für aragonitreiche Proben zu schweren  $\delta^{18}\text{O}$ - und leichten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für Mg-Calcit-reiche Proben an (Abb. 6.34). Eine Korrelation der Isotopenwerte gegen den Aragonitgehalt zeigt für die Kohlenstoffisotope nur eingeschränkt einen Trend von relativ schwerem Aragonit zu leichteren Werten mit einem Mg-Calcit-Gehalt bis zu 50 Gew. % (Abb. 6.35).

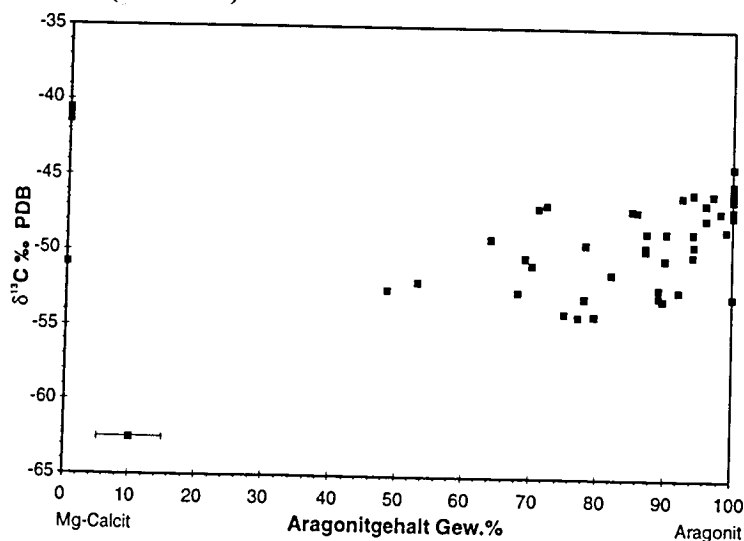


Abb. 6.35: Die Korrelation der  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte über dem Aragonitgehalt zeigt nur eine sehr mäßige Korrelation von schweren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten für aragonitreiche Proben zu leichteren Werten für Mg-Calcit-reichere Proben.

Die insgesamt um ca. 10 ‰ streuenden  $\delta^{13}\text{C}$ -Analysen können wie am nördlichen Rücken auf eine unterschiedliche Mischung von methanotroph oxidiertem Methan und Bikarbonat aus dem anaeroben Umsatz von organischer Substanz abgeleitet werden. Legt man die in Abb. 3.4 dargestellten Anfangsbedingungen eines primären  $\Sigma\text{CO}_2$ -Pools mit -20 ‰ PDB und ein zu oxidierendes Methan mit -70 ‰ PDB



zugrunde, muß für eine Erniedrigung des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes im gelösten  $\Sigma\text{CO}_2$  und dem daraus ausfallenden Karbonat mit -48 ‰ PDB mindestens 50 % des  $\Sigma\text{CO}_2$ -Pools aus der Oxidation von Methan stammen.

Für die  $\delta^{18}\text{O}$ -Analysen zeigt sich dagegen eine klare Korrelation zwischen leichten Isotopenanalysen von aragonitreichen und schweren Isotopenwerten für Mg-calcitische Proben (Abb. 6.36). Aufgrund der sehr guten Korrelation von 0,84 scheint es sicher, daß die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der gemischt aragonitisch/calcitischen Proben auch auf einer Mischung zwischen den beiden Endgliedern Aragonit mit 3,65 ‰ PDB und Mg-Calcit mit 4,85 ‰ PDB beruhen (entsprechend der Ausgleichsgeraden in Abb. 6.36). Zu klären ist nun, welche Ursache dieser isotopische Unterschied hat. Um die mineralogisch bedingten Isotopenunterschiede zu eliminieren wurden daher alle Isotopenwerte auf die Fraktionierungseigenschaften von Calcit korrigiert.

### *Korrektur der mineralabhängigen $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenfraktionierung an TVG 18*

Wie in Kap. 3.1.4 dargestellt, ist die Sauerstoffisotopen-Zusammensetzung von Karbonaten sowohl von der Temperatur als auch von der Mineralphase abhängig. Um die  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwerte des TV-Greifers 18 mit einem Gemisch aus Aragonit und Hoch-Mg-Calcit auf Calcit als reine Mineralphase zu normieren, erfolgte zunächst eine Korrektur für den  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt der Calcitphase. Hierzu wurde relativ zum Anteil der Hoch-Mg-Calcitphase in der Probe pro 1 Mol%  $\text{MgCO}_3$  im Kristallgitter 0,06 ‰ abgezogen (TARUTANI et al., 1969).

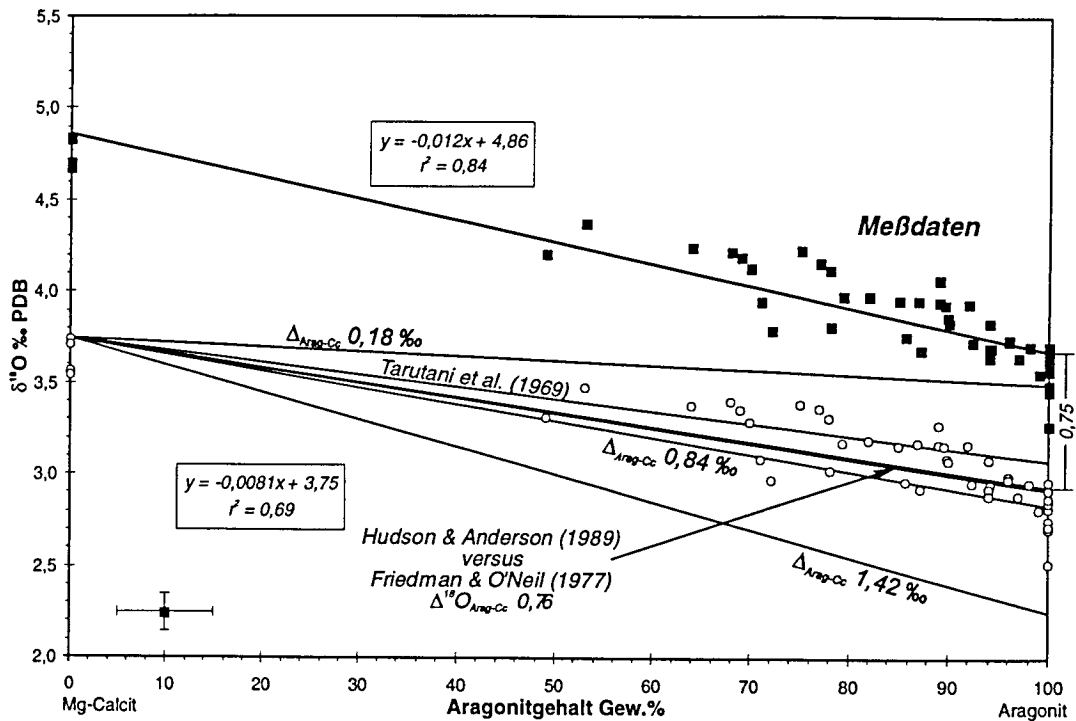
Für eine auf die Temperatur bei TVG 18 angepaßte Korrektur der schwereren Aragonitfraktionierung (0,6 bis 0,9 ‰, Kap. 3.1.4) wurden die Differenzen zwischen den Fraktionierungsgleichungen von FRIEDMAN & O'NEIL (1977) [3.10] und KIM & O'NEIL (1997) [3.13] für Calcit sowie HUDSON & ANDERSON (1989) [3.11] und PATTERSON et al. (1993) [3.12] für Aragonit bestimmt. Mit der gemessenen Bodenwassertemperatur von 4,12°C am südlichen Hydrate Ridge (Abb. 6.6) und einem angenommenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers von 0 ‰ SMOW ergeben sich die in Tab VI.7 angegebenen  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Karbonatphasen sowie die dargestellten Differenzen zwischen Aragonit und Calcit ( $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Arag-Cc}}$ ). Im Vergleich würden andere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wassers lediglich zu einer Verschiebung des berechneten Isotopenwertes der Karbonatphasen um den differierenden Isotopenwert des Wassers führen, aber nichts an der Fraktionierungsdifferenz  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Arag-Cc}}$  ändern.

**Tab VI.7:**  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopensignal von Aragonit und Calcit bei 4,12°C bei 0 ‰ SMOW sowie die 'Korrektur'-Differenzen ( $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Arag-Cc}}$ ) zwischen der Fraktionierung von Aragonit und Calcit (F. & O'N.: FRIEDMAN & O'NEIL, 1977; K. & O'N.: KIM & O'NEIL, 1997; H. & A.: HUDSON & ANDERSON, 1989; P. et al.: PATTERSON et al., 1993).

$\Delta^{18}\text{O}_{\text{Arag-Cc}}$	Calcit F. & O'N. 2,83 ‰ PDB	Calcit K. & O'N. 2,17 ‰ PDB
Aragonit H. & A. 3,59 ‰ PDB	0,76 ‰	1,42 ‰
Aragonit P. et al. 3,01 ‰ PDB	0,18 ‰	0,84 ‰

In Abb. 6.36 sind die jeweiligen Ausgleichsgeraden für die mit diesen vier 'Korrektur'-Differenzen auf Calcit normierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Meßdaten dargestellt. Es zeigt sich, daß ein mittlerer Korrekturwert von 0,75 ‰

sowohl mit den neuesten Berechnungen von KIM & O'NEIL (1997) relativ zu PATTERSON et al. (1993), als auch mit dem von TARUTANI et al. (1969) bestimmten Fraktionierungsunterschied gut übereinstimmen und daher als Korrekturwert für die Normierung des Aragonitanteils auf Calcit verwendet wurde. Die so korrigierten  $\delta^{18}\text{O}$ -Meßdaten sind in Abb. 6.36 als offene Kreise dargestellt und zusammen mit der Funktion der Ausgleichsgeraden angegeben.



**Abb. 6.36:** Die gute Korrelation zwischen den Meßdaten der Sauerstoffisotopen (schwarze Quadrate) und dem Aragonitgehalt verweist auf eine Mischung zwischen den Endgliedern Aragonit mit 3,65 ‰ und Mg-Calcit mit 4,85 ‰ PDB. Die gestrichelten Linien entsprechen den Ausgleichsgeraden durch die Meßdaten, korrigiert um die in Tab. VI.7 dargestellten Werte. Weiße Kreise repräsentieren die für 100 % Aragonit mit -0,75 ‰ korrigierten Isotopenanalysen.

Es wird deutlich, daß auch nach einer Korrektur der mineralogisch bedingten Fraktionierungsunterschiede das Mg-Calcit-Endglied um 0,81 ‰ schwerer ist als die reine Aragonitphase. Mögliche Gründe für diese Differenz von nebeneinander auftretenden Karbonatphasen können bei einer gleichzeitigen Kristallisation Fraktionierungsprozesse sein, die zumindest bei einer Phase nicht im Gleichgewicht zum Porenwasser ablaufen. Kann jedoch von einer nicht gleichzeitigen (oder räumlich getrennten) Bildung ausgegangen werden, können typischerweise unterschiedliche Temperaturen oder ein sich isotopisch (geochemisch) änderndes Porenwasser verschiedene O-Isotopenwerte im Karbonat bewirken. Weiter sind diagenetische Umkristallisationsprozesse metastabiler Karbonatphasen denkbar, bei denen das  $^{18}\text{O}$ -Isotop im Kristallgitter angereichert wird (HOEFS, 1987; MOZLEY & BURNS, 1993). Diese sind hier eher unwahrscheinlich, da der Mg-Calcit aufgrund seiner petrographischen Ausbildung als Mikrit und seines  $\text{MgCO}_3$ -Gehaltes nicht als sekundäre Mineralphase zu werten ist.

**Unterschiedlich schweres Wasser als Ursache der Isotopendifferenz?**

Die Bestimmung der Sauerstoffisotopenwerte des Wassers, in dem die Mg-Calcit- und Aragonitphasen bei 4,12°C im Gleichgewicht kristallisierten, erfolgte nach den Gleichungen [3.10a] und [3.11a], wobei die Mg-Calcitphase vorher für ihren  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt nach TARUTANI et al. (1969) korrigiert wurde. Die so bestimmten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte des Wassers sind in Tab VI.8a und VI.8b wiedergegeben.

**Tab VI.8a:**  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers, mit dem die auf den  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt korrigierte Mg-Calcitphase im Gleichgewicht kristallisiert wäre (bei 4,12°C).

$\delta^{18}\text{O}$ Wasser (SMOW)	max. 3,74‰ PDB	min. 3,54‰ PDB	'Best-Fit' 3,75‰ PDB
FRIEDMAN & O'NEIL	0,86 ‰	0,66 ‰	0,87 ‰
KIM & O'NEIL	1,52 ‰	1,33 ‰	1,53 ‰

**Tab VI.8b:**  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers, mit dem die Aragonitphase im Gleichgewicht kristallisiert wäre (bei 4,12°C).

$\delta^{18}\text{O}$ Wasser (SMOW)	max. 3,71‰ PDB	min. 3,27‰ PDB	'Best-Fit' 3,66‰ PDB
HUDSON & ANDERSON	0,12 ‰	-0,32 ‰	0,07 ‰
PATTERSON ET AL.	0,65 ‰	0,21 ‰	0,60 ‰

Aus diesen Betrachtungen folgt, daß in Abhängigkeit von der verwendeten Fraktionierungsgleichung das Mg-calcitische Endglied der Mischungsreihe in einem Wasser mit min. 0,66 ‰ bis max. 1,53 ‰ SMOW kristallisierte, die Aragonitphase dagegen in einem leichteren Wassers zwischen -0,32‰ und 0,65‰ SMOW gebildet wurde. Aus der Schwankungsbreite der  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Meßdaten zeichnet sich für Aragonit mit 0,44 ‰ eine Bildung in isotopisch variablerem Wasser ab, wohingegen eine Varianz von 0,20 ‰ für Mg-Calcit innerhalb des anzunehmenden Fehlers von  $\pm 0,1\%$  liegt.

Insgesamt bleibt jedoch fraglich, welche Kombination von Fraktionierungsgleichungen zu wählen ist, um auf die wahrscheinlichsten Isotopenzusammensetzungen des Wassers zur Zeit der Kristallisation beider Karbonatphasen schließen zu können. Eine Kombination zwischen PATTERSON et al. und FRIEDMAN & O'NEIL sowie zwischen HUDSON & ANDERSON und KIM & O'NEIL ist eher unwahrscheinlich, da im ersten Fall die Fraktionierungsdifferenzen zwischen Aragonit und Calcit zu klein und im zweiten Fall zu groß sind (KIM & O'NEIL, 1997). In Abb. 6.36 sind zum Vergleich die Ausgleichsgeraden der Rohdaten nach der  $\text{MgCO}_3$ -Korrektur für die unterschiedlichen Aragonit-Calcit-Fraktionierungsdifferenzen (Tab. VI.7) dargestellt. Einen möglichen Hinweis auf die 'wahren' Isotopenwerte des Wassers zur Zeit der Kristallisation geben die Isotopenuntersuchungen des Porenwassers aus TVG 18 (Tab VI.5) mit Werten zwischen -0,37 und -0,66 ‰ SMOW. Da Aragonit aufgrund der Kristallisation als botryoidaler Porenraumzement die nachweislich letzte und rezent ausfallende Karbonatphase ist und Temperaturschwankungen um die gemessenen 4,12°C in 790 m Wassertiefe rezent zu vernachlässigen sein sollten, ergibt die Berechnung nach HUDSON & ANDERSON (1989) die plausibelsten Werte, insbesondere für die nied-

rigsten  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der reinen Aragonitproben (Tab. VI.8b). Im Vergleich dazu liefern die Berechnungen nach FRIEDMAN & O'NEIL für die Calcitphase die wahrscheinlichsten Isotopenwerte für das Wasser während der Kristallisation, da der Fraktionierungsunterschied zu Aragonit mit 0,76‰ fast identisch ist mit der hier angenommenen Differenz von 0,75‰. Hiernach hatte das Wasser während der Mg-Calcitbildung einen Isotopenwert zwischen 0,66 und 0,87 ‰ SMOW (Tab. VI.8a). Das von KIM & O'NEIL (1997) favorisierte Gleichungspaar zwischen ihrer neuen Calcitgleichung und der Aragonitgleichung von PATTERSON et al. (1993) steht mit den analysierten Porenwasserdaten weniger gut in Einklang.

Letztendlich ist es für das wesentliche Ergebnis dieser Betrachtungen, daß die Mg-Calcitphase in einem schwereren Wasser gebildet wurde, nicht von Bedeutung, ob der  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Wassers während der Calcitkristallisation zwischen 0,66 bis 0,87 ‰ oder von 1,33 bis 1,53 ‰ SMOW schwankte, wenn relativ dazu das Wasser bei der Aragonitbildung zwischen -0,32 bis 0,12 ‰ oder von 0,21 bis 0,65 ‰ SMOW variierte. Den  $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Arag-Cc}}$ -Korrekturwert von 0,75 ‰ zugrundelegend, kann für Mg-Calcit ein um 0,81 ‰ schwereres Wasser gegenüber der Kristallisationsphase von Aragonit angenommen werden.

*Isotopenvariation infolge von Temperaturschwankungen?*

Mit den jeweils kleinsten und größten Werten des Mg-korrigierten Calcit-Endgliedes ( $\delta^{18}\text{O}$  3,74 bis 3,54 ‰ PDB) und der unkorrigierten Aragonit-Daten ( $\delta^{18}\text{O}$  3,71 bis 3,27 ‰ PDB; Abb. 6.36) kann über die Fraktionierungsgleichungen [3.10] für Calcit (FRIEDMAN & O'NEIL, 1977) und [3.11] für Aragonit (HUDSON & ANDERSON, 1989) die Temperatur bei einer Kristallisation im Gleichgewicht zum Wasser berechnet werden. Betrachtet man eine mögliche Temperaturvarianz als ausschlaggebend für die Isotopendifferenz so ergeben sich für ein angenommenes  $\delta^{18}\text{O}$ -Signal des Wassers von 0 ‰ SMOW die in Tab. VI.9a und b aufgelisteten Temperaturen. Als 'Best Fit' sind die Isotopenwerte der Endglieder aus der Korrelationsgeraden der Meßdaten angegeben (Abb. 6.36).

**Tab VI.9a:** Temperatur des Wassers (0 ‰ SMOW), in dem die auf den  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt korrigierte Mg-Calcitphase im Gleichgewicht kristallisiert wäre.

Temperatur	max. 3,74‰ PDB	min. 3,54‰ PDB	'Best Fit' 3,75‰ PDB
FRIEDMAN & O'NEIL	0,72°C	1,46°C	0,68°C
KIM & O'NEIL	-2,41°C	-1,59°C	-2,45°C

**Tab VI.9b:** Temperatur des Wassers (0 ‰ SMOW), in dem die Aragonitphase im Gleichgewicht kristallisiert wäre.

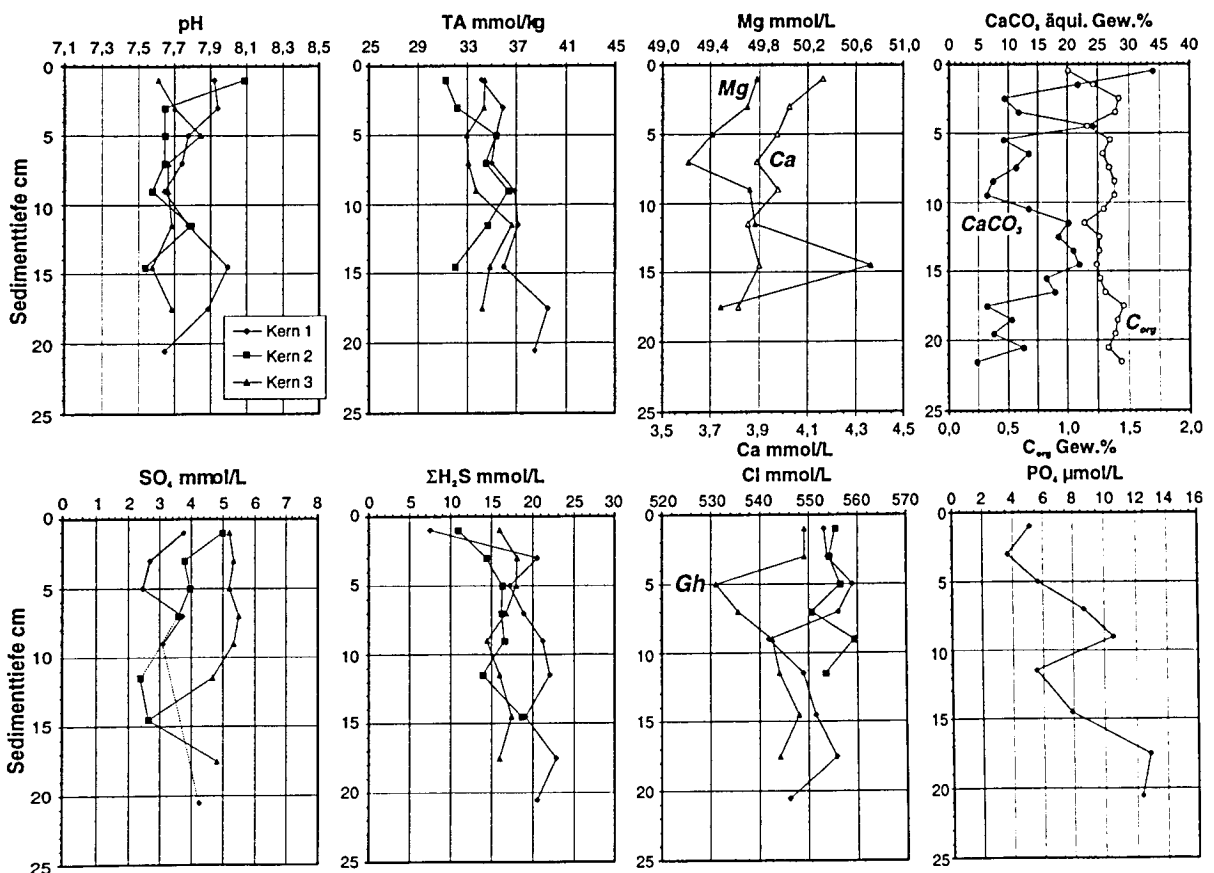
Temperatur	max. 3,71‰ PDB	min. 3,27‰ PDB	'Best Fit' 3,66‰ PDB
HUDSON & ANDERSON	3,60°C	5,51°C	3,82°C
PATTERSON ET AL.	1,27°C	3,06°C	1,47°C



Die Temperaturdifferenzen für das hier bevorzugte Gleichungspaar von FRIEDMAN & O'NEIL / HUDSON & ANDERSON reichen demnach von max. 4,80°C bis min. 2,14°C. Solche drastischen Temperaturschwankungen, die einer Kristallisation von Mg-Calcit in 0,72 bis 1,46°C kaltem Wasser entsprechen (Tab. VI.9a), sind in ca. 800 m Wassertiefe vor der Küste Oregons außerhalb von Glazialzeiten nicht denkbar. Es kann als gesichert angesehen werden, daß selbst während des letzten glazialen Maximums keine signifikante Temperaturemniedrigung der Boden- und Porenwassertemperatur am zweiten Akkretionsrücken existierte (pers. Mitt. R. TIEDEMANN), so daß die schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte der Mg-Calcitphase mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein isotopisch schwereres Porenwasser zurückgeführt werden müssen.

### 6.7.5 Rezente Karbonatpräzipitation in einem durchgehend sulfatreduzierten Sedimentmilieu

Bei der Charakterisierung des geochemischen Milieus an Station TVG 18 zeigen sich anhand der Porenwasseranalysen von drei Subkernen (SUESS & BOHRMANN, 1997) schon ab dem obersten cm der Sedimentsäule stark sulfatreduzierte Bedingungen (Abb. 6.37). Damit einher geht eine extreme  $\text{H}_2\text{S}$ -Anreicherung, wobei die absoluten Konzentrationen ebenso wie die Konzentrationen der Gesamtalkalität (TA) aufgrund einer Überschreitung des Kalibrationsbereiches nicht als absolute Werte angesehen werden dürfen (pers. Mitt. A. DÄHLMANN). Dennoch verweisen die Meßwerte beider Parameter auf sehr hohe Konzentrationen über den gesamten beprobten Sedimentbereich (Abb. 6.37).



**Abb. 6.37:** Porenwasseranalysen von drei Subkernen des TV-Greifers 18 (SUESS & BOHRMANN, 1997). Sie belegen ein stark reduzierendes Milieu, in dem die Oxidation von Methan zu einem deutlichen Anstieg der Alkalinität führt und die Fällung von Karbonatmineralen insbesondere den Ca-Gehalt im Porenwasser erniedrigt.

Die Gesamtalkalinität deutet zusammen mit den um 7,7 schwankenden pH-Werten auf eine starke Karbonatübersättigung und belegt mit der deutlichen Abnahme der Ca-Konzentration auf ca. 40 % der Bodenwasserkonzentration am nördlichen Rücken (ca. 10,4 mmol/L; SUESS & BOHRMANN, 1997) eine rezente Karbonatfällung. Weniger prägnant zeigt sich eine Abnahme der Mg-Konzentration auf Konzentrationen von 49,2 bis 49,8 mmol/L (relativ zu 54,4 mmol/L; SUESS & BOHRMANN, 1997) und läßt wie Calcium keine Veränderung mit der Tiefe erkennen. In Bezug auf das Vorkommen von Gashydrat zeigt sich im Chloridprofil von Kern 3 eine signifikante Abnahme der Konzentration von 550 auf 530 mmol/L zwischen 5 und 17 cm Sedimenttiefe (Gh in Abb. 6.37). Wie in Kap. 3.3 dargestellt, kann dies auf eine Zersetzung von Gashydrat während der Beprobung und der daraus resultierenden Verdünnung des Porenwasser durch das salzfreie Wasser der Gashydratstruktur (ca. 3,6 % Gashydratwasser) zurückgeführt werden und ist hier der wahrscheinlichste Grund.

*Generell* ergibt sich aus den Porenwasseranalysen bei TVG 18 eine bis dicht an die Sediment/Wassergrenze stattfindende methanotrophe Oxidation von Methan aus aufsteigenden Fluiden ([3.2]), mit einer dafür typischen Präzipitation von Karbonat. Aufgrund der hohen  $C_{org}$ -Konzentrationen kann auch für tiefere Sedimenthorizonte von einem höheren Gehalt organischer Substanz ausgegangen werden, so daß schon relativ oberflächennah methanogene Prozesse zu erwarten sind.

#### **6.7.6 Gashydratbeeinflusste Breccierung und Präzipitation unterschiedlicher Karbonatphasen (Zusammenfassung)**

Der Bereich des mit TVG 18 beprobten und durch EXPLOS 17 beobachteten Meeresbodens am südlichen Gipfel des Hydrate Ridge ist gekennzeichnet durch oberflächlich anstehendes Gshydrat in enger Assoziation zu authigenen Aragonitkrusten, Bakterienmatten und den für diese Lokation charakteristischen brecciierten Gashydrat-Karbonaten. Aus diesen Beobachtungen und den verstreut vorkommenden Vent-typischen Muscheln und deren Schalen (*Calypptogena*) kann auf eine großflächigere Beeinflussung des Gipfelbereiches durch austretende methanhaltige Fluide geschlossen werden. Das auf den Gipfelbereich beschränkte Venting (Abb. 6.7) verweist auf die Ausbildung von Dehnungsstrukturen entlang des sich aufwölbenden Rückens und deutet möglicherweise auf einen durch Störungs- und Zerrüttungszonen fokussierten Fluid- und Gasaufstieg hin, der nahe dem mit weichem Sediment bedeckten Meeresboden in ein diffuseres Venting übergeht.

#### ***Massive Gashydratlagen als Bildung einer freien Gasphase***

Als bedeutender Fund von TVG 18 lassen bis zu 10 cm mächtige weiße, reine Gashydratlagen eine Wechsellagerung mit dem Sediment erkennen, bei der es durch Prozesse, die an Hydrofracturing erinnern, zu einer Breccierung des Sediments kommt. Das blasig schwammähnliche Gefüge der Lagen weist dabei auf eine Kristallisation aus einer freien Gasphase hin, die als Blase im Sediment aufsteigend unterhalb wenig permeabler Sedimentzonen eingefangen und festgehalten wurde. Die Kristallisation des Gashydrats erfolgte dabei an der Grenzschicht von der Gasblase zum Porenwasser, wobei die gelöste Gasphase als 'Initiator' der Kristallisation anzusehen ist.

Geochemische Untersuchungen zeigen, daß neben biogenem Methan  $\text{H}_2\text{S}$  (2,6 Vol.%) zur Stabilisierung der Gashydratstruktur beiträgt. Bestimmungen der Stabilitätsgrenze in Abhängigkeit der Gaszusammensetzung zeigen, daß sich der gesamte Hydrate Ridge mit seinen rezenten Bodenwassertemperaturen innerhalb des Stabilitätsfeldes für reine Methan-Gashydrate befindet, wobei die zusätzliche  $\text{H}_2\text{S}$ -Komponente eine druckunabhängige Verschiebung der Phasengrenze um  $+0,3^\circ\text{C}$  bewirkt.

### ***Gashydrat-Karbonate als Charakteristikum von TVG 18***

Aufgrund der engen Assoziation von brecciierten Karbonaten (Typ GK-BcA) und Gashydrat stellt sich die Frage, ob direkte Wechselwirkungen zwischen einer Gashydratbildung/-zersetzung und dem petrographischen Gefüge bzw. der Mineralogie der Karbonate existieren. Insbesondere für das brecciierte Gefüge der Karbonate zeichnet sich eine Beeinflussung durch Hydrofracturing-ähnliche Prozesse bei der Gashydratbildung ab (*Hydrate-Fracturing*; Kap. 6.7.1). Weiter verweisen die im  $\delta^{18}\text{O}$  'zu schweren' Isotopenwerte der Mg-calcitischen Phase auf eine Kristallisation nach der Zersetzung von Gashydrat in einem generell durch die methanotrophe Oxidation von Methan charakterisierten Cold Vent-Milieu. Beleg hierfür sind wiederum die isotopisch leichten C-Isotopenwerte der rein aragonitischen Zemente oder der gemischt aragonitisch/Mg-calcitischen Matrix der Gashydrat-Karbonate.

Neben diesen für den TV-Greifer 18 charakteristischen Gesteine, verweisen die zwei dolomitischen Handstücke vom Typ M-h und M-tk auf Zementationsprozesse des intergranularen Sedimentporenraumes, wie sie für den Geröll-Komplex und das ALVIN-Chemoherm am nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge beschrieben sind (Kap. 6.4.2 und 6.6.3). Im Gegensatz zu den oberflächennah gebildeten authigenen Gashydrat-Breccien sind sie untypisch für die Gashydrat-beeinflußte Karbonatgenese bei TVG 18. Sie verweisen aufgrund ihrer petrographischen Erscheinung und ihrer deutlich schwereren  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten (-25,31 und -7,22; Abb. 6.11) auf ein residuales  $\text{CO}_2$  der methanogenen Zone als Kohlenstoffquelle, wie es für die Isotopenwerte von Gruppe A das ALVIN-Chemoherms beschrieben ist (Kap. 6.4.2). Im Gegensatz zu diesen ist hier die  $\text{CO}_2$ -Reduktion und Anreicherung des schweren C-Isotops jedoch weniger weit fortgeschritten, so daß sie isotopisch den Bereich zwischen der durch methanogene Prozesse beeinflussten Gruppe A und den 'methanotrophen' Gruppen B bis E einnehmen (Abb. 6.11).

### ***Gashydratgesteuerte Sediment-Brecciiierung und Gestaltung des Karbonatgefüges***

Für die authigenen ruditischen Intraklastbreccien (Typ GK-BcA) wird insbesondere beim Vergleich mit den geborgenen Gashydrat-Sediment-Wechselagerungen eine maßgebliche Gestaltung des Gefüges durch die Platznahme und Bildung von Gashydrat deutlich. Angetrieben durch das Aufsteigen von Gasblasen, der Bildung massiver Gashydratlagen und das laterale Eindringen kleiner Gashydratadern kommt es zu einer Brecciiierung des Sediments in ruditische bis arenitische Klasten (Abb. 6. 27 B). Diese lokal begrenzte Brecciiierung des Sediments spiegelt sich bei den irregulär ausgebildeten Handstücken durch eine sie komplett umhüllende Lage aus Aragonit sowie durch ihr isoliertes Auftreten im Sediment wider. Zusätzlich verweisen die ausgelängten und z.T. sekundär mit Aragonit zementierten Porenräume (Tafel

VI.3 E) aufgrund ihrer zu Gashydratlagen identischen Form und Größe auf eine Gefügebeeinflussung, die durch Funde von mit Gashydrat 'verwachsenen' Karbonaten (Tafel VI.3 A) konkret belegt ist.

Die ehemaligen Sedimentklasten entsprechen hiernach den Klasten der Gashydrat-Breccien, die aragonitisch und Mg-calcitisch zementiert nach einer Zersetzung des Gashydrats ein klastgestütztes Kollapsbreccien-Gefüge aufbauen, in dessen nicht mit Sediment verfüllten Porenräumen reine Aragonitzemente kristallisieren können. Die Kristallisation der reinen Aragonitzemente setzt dabei einen offenen Porenraum voraus, der durch die Zersetzung des primär eingedrungenen Gashydrats gebildet wurde.

Im Gegensatz dazu entsprechen die isoliert oder mit Breccienbereichen verwachsenen reinen botryoidalen Aragonitlagen (Tafel VI.3 D1 bis D3) einer Bildung auf der Meeresbodenoberfläche an der Grenze Sediment/Gashydrat und dem Bodenwasser. Deutlich wird dies durch die Beobachtung gelblicher irregulärer Krusten während der Meeresbodenbeobachtungen entlang des EXPLOS-Profiles 17 (Tafel VI.5 B und C), welche in direktem Kontakt zum Gashydrat vorkommen. Neben dieser oberflächennahen Bildung zeigen Funde von reinem Aragonit im Gashydrat, daß der blasige irreguläre Porenraum im Gashydrat als Kristallisationsort genutzt wird. Zum Teil scheint es dabei, als ob es zu einer Verdrängung der Hydratphase durch den Aragonit kommt.

***Schwere  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte als Hinweis auf eine Mg-Calcit-Kristallisation während der Zersetzung von Gashydrat***

Wie in Kap. 6.7.4 dargestellt, belegt die negative lineare Korrelation zwischen den  $\delta^{18}\text{O}$ -Meßdaten und dem Aragonitgehalt der Proben (Abb. 6.36) auch nach einer Korrektur der mineralspezifischen Fraktionierung für die Mg-calcitische Phase einen um ca. 0,81 ‰ schwereren  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert als Aragonit, der nicht durch Temperaturschwankungen erklärt werden kann. Aus den petrographischen Beobachtungen an den Gashydrat-Karbonaten gehen Randzemente oder isolierte Lagen von Aragonit eindeutig als letzte und rezente Karbonatbildung hervor und entsprechen einer Bildung im Gleichgewicht zum rezenten Bodenwasser. Das Vorkommen von Mg-Calcit als mikritische Phase ist dagegen auf die Klasten des Brecciengefüges beschränkt und entspricht demzufolge einer relativ zu den reinen Aragonitzementen früheren Karbonatfällung. Da Aragonit auch als Matrixzement in den Klasten vorkommt, kann von einer länger andauernden oder häufigeren Kristallisationsphase ausgegangen werden.

Insgesamt deutet dies darauf hin, daß Aragonit unter den rezenten Milieubedingungen die maßgeblich präzipitierende Karbonatphase ist und Mg-Calcit möglicherweise nur während einer Kristallisationsperiode gebildet wurde. Zusammen mit der guten Korrelation zwischen den O-Isotopendaten und dem Aragonitgehalt kann daher von einer zeitlich getrennten Kristallisation der beiden Karbonatphasen in einem isotopisch und geochemisch unterschiedlichen Milieu ausgegangen werden.

Die schwereren  $^{18}\text{O}$ -Werte der Mg-calcitischen Phase sind dabei wahrscheinlich auf ein isotopisch schwereres Wasser zurückzuführen, das bei einer Bodenwassertemperatur von 4,12°C und einer Kristallisation im Gleichgewicht einen  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von 0,87 ‰ SMOW hätte aufweisen müssen ([3.11]). Es muß demzufolge ein Mechanismus gefunden werden, bei dem das Porenwasser mit  $^{18}\text{O}$  angereichert wird und es gleichzeitig zur Änderung des geochemischen Milieus kommt, welche gegenüber der rezenten Aragonitfällung eine Mg-Calcit-Präzipitation begünstigt.



Eine Ursache für die positive Veränderung der Sauerstoffisotopenwerte im Meerwasser ist die bevorzugte Festlegung des leichten Sauerstoffisotops an den Polkappen während globaler Vereisungsperioden. Dieser während des letzten glazialen Maximums bis zu 1 ‰ ausmachende Effekt (pers. Mitt. R. TIEDEMANN) kann jedoch nicht erklären, wieso es ohne eine zusätzliche geochemische Veränderung des Porenwassermilieus zu einem Wechsel in der präzipitierenden Karbonatphase kommen sollte. Naheliegender ist es daher, eine Zersetzung von Gashydrat anzunehmen, wie es für andere im Sauerstoff 'zu schwere' Vent-Karbonate (MATSUMOTO, 1989; 1990; SAMPLE & REID, 1998) sowie für die hier untersuchte Station TVG 18 auch von BOHRMANN et al. (1998) aufgezeigt wird. Ausgehend von einem  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert des Gashydratwassers von 2,8 ‰ SMOW und von -0,47 ‰ SMOW für das Porenwasser (Kap. 6.7.3) kann bei einer Zumischung von ca. 45 % Gashydratwasser der  $\delta^{18}\text{O}$ -Isotopenwert des Porenwassers auf 0,81 ‰ SMOW angehoben werden. Legt man eine Gashydratwassermenge von 10 Vol.% des Sediments nur für die massiven reinen Gashydratlagen zugrunde (korrigiert auf den 'Blasen'-Porenraum), so können bei einem Porenwasseranteil von 70 Vol.% etwa 35 % des gesamten Sedimentvolumens isotopisch verändert werden. Für eine 100 %ige Veränderung müßte die Gesamtmenge des Gashydratwassers ca. 24 Vol.% im Sediment ausmachen, was mit einer zusätzlichen dispers verteilten Gashydratphase von 14 Vol.% einfach zu erreichen wäre. Mit der Freisetzung des salzfreien Wassers der Gashydratstruktur und der Abgabe großer Mengen von  $\text{CH}_4$  ändern sich die geochemischen Milieubedingungen und fördern die Fällung von Mg-Calcit.

#### *Aragonit versus Mg-Calcit*

Aus den Beobachtungen am Meeresboden (Tafel VI.5) sowie den Untersuchungen der Karbonate und Porenwasserdaten geht hervor, daß Aragonit im rezenten Porenwassermilieu in offenen Sediment- oder Gashydrat-Porenräumen sowie an der Sedimentoberfläche präzipitiert. Wie in Kap. 3.1 dargestellt, ist die konkurrierende Kristallisation von Aragonit und Mg-Calcit abhängig von der Temperatur, dem Mg/Ca-Verhältnis, der  $\text{SO}_4^{2-}$ - und  $\text{PO}_4^{3-}$ -Konzentration im Porenwasser sowie vom pH-Wert und der Karbonatübersättigung. Aus diesen sich gegenseitig beeinflussenden Parametern ist jedoch keiner allein für die bevorzugte Kristallisation der einen oder anderen Phase verantwortlich (BURTON, 1993), so daß keine eindeutigen Bedingungen für die Genese von Aragonit oder Mg-Calcit ausgewiesen werden können.

Für eine Präzipitation von Aragonit gelten nicht oder nur wenig reduzierte Bedingungen unter Anwesenheit von Sulfat zusammen mit einer hohen Karbonatübersättigung als förderlich, während gringe  $\text{SO}_4$ -Konzentrationen und damit reduzierte Bedingungen eine Mg-Calcitfällung fördern (BURTON, 1993; SAVARD et al., 1996). Rezent sollte im Sedimentporenraum daher Mg-Calcit die präzipitierende Karbonatphase sein, während Aragonit wie beobachtet als reine Phase in großen, dem Bodenwasser zugänglichen Poren und an der Sediment/Wassergrenze ausfällt. Wahrscheinlich ist es die besonders bei einer hohen Karbonatübersättigung kinetisch deutlich überwiegende Fällung von Aragonit, die eine stärkere Mg-Calcitpräzipitation trotz geochemisch günstigen Bedingungen unterdrückt. Für den hier postulierten Zusammenhang zwischen der Zersetzung von Gashydrat und einer stärkeren/bevorzugten Fällung von Mg-Calcit scheint daher eine Veränderung des geochemischen Milieus durch die Abgabe von Methan und die sich daraus ergebenden stark reduzierenden Bedingungen auch innerhalb größerer Porenräume

von Bedeutung. Bei der so unterdrückten Aragonitfällung kann Mg-Calcit in einem dann an Sulfat extrem abgereicherten und an Karbonat übersättigten Milieu als einzige Phase ausfallen und das isotopisch schwere Porenwasser dokumentieren. Die Zersetzung des Gashydrats ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf einen verstärkten, schnelleren Aufstieg geothermisch warmer Fluid entlang von Störungsbahnen zurückzuführen, die zu einer Destabilisierung der sich eigentlich innerhalb der Stabilitätsgrenzen befindenden oberflächennahen Gashydrate führten.

## 7 Zusammenfassung und Gegenüberstellung der verschiedenen Vent-Milieus vor Alaska und Oregon

In drei Arbeitsgebieten des Aleuten- und Cascadia-Akkretionskomplexes wurden unterschiedliche Cold Vent-Milieus beprobt und die sich als Mineralpräzipitationen manifestierenden Wechselwirkungen zwischen aufsteigenden Fluiden und dem bodennahen Porenwasser untersucht.

### *Baryte eines pulsierenden, H<sub>2</sub>S-betonten Fluid Venting*

Im Arbeitsgebiet EDGE (Alaska) waren es im Unterschied zu den übrigen untersuchten Gebiete nicht karbonatische Ausfällungen sondern kugelige Barytaggregate von mm-Größe, die durch den Aufstieg von H<sub>2</sub>S-reichen und bariumreichen Fluiden bei der Mischung mit sulfatreichem Wasser des oberflächennahen Sediments kristallisierten. Sie wurden als Bildungen eines offenen Porenraumes insbesondere in potentiellen Fluidaufstiegskanäle gefunden, die zwischen kiesgroßen Dropstones eine 'suppige Matrix' aus sehr wasserhaltigem Sediment zeigen. Der konzentrische Aufbau der Aggregate mit aus Nadeln gebildeten Lagen weist neben Wachstumshiaten variierende Strontiumgehalte auf, die an einzelne Lagen gebunden zwischen verschiedenen Aggregaten korreliert werden können. Diese Variationen verweisen zusammen mit der nadeligen Ausbildung der einzelnen Lagen, die als Skelettwachstum oder durch Lösungserscheinungen gedeutet werden können, auf eine sich zeitlich ändernde Porenwasserzusammensetzung und ein nicht gleichmäßiges, sondern 'pulsierendes' Fluid Venting hin.

Analysen des Porenwassers belegen für das 40 cm tiefe Sedimentprofil durch die Abnahme der Sulfatkonzentration und den signifikanten Anstieg der H<sub>2</sub>S-Konzentration unterhalb von 25 cm den Beginn einer Sulfatreduktionszone. Die Abnahme der Sulfatkonzentration bewirkt eine Lösung von (biogenem) Baryt und den Anstieg der gelösten Ba-Konzentration, das so gelöst als Quelle für die authigene Barytbildung dient. Diese findet - wie durch die Ba-Konzentration im Sediment angezeigt - oberhalb der Sulfatreduktionszone ähnlich einer 'Barytfront' überwiegend zwischen 15 und 25 cm Tiefe statt.

Ebenfalls durch die sulfatreduzierenden Prozesse gesteuert zeigt sich eine invers zur Sulfatabnahme ansteigende Konzentration des gelösten ΣCO<sub>2</sub>. Begründet ist dies in einer bakteriellen Oxidation von organischer Substanz über die Reduktion von Sulfat. Das aufgrund biogener Fraktionierungsprozesse - mit einem bevorzugtem Umsatz der leichten <sup>32</sup>S- und <sup>16</sup>O-Isotope - isotopisch schwerer werdende residuale Sulfat beeinflusst maßgeblich den bei der Barytfällung genutzten SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Pool und verweist hierdurch auf die advektiven Transportprozesse der Fluide.

Aus dem Abbau organischen Materials freigesetztes Bikarbonat führt zur Fällung von feinverteiltem Mg-Calcit, was sich in röntgenographischen Untersuchungen sowie in einer Zunahme des Karbonatgehaltes unterhalb von 25 cm zeigt. Dieser 'anorganischen' Präzipitation ist eine primär biogen induzierte Karbonatbildung vorangestellt, bei der es - in einem geochemisch relativ abgeschlossenen System wie Bakterienfilmen oder an Zellmembranen - durch eine bevorzugte Aufnahme von gelöstem CO<sub>2</sub> zu einer Karbonatübersättigung sowie einer isotopischen Veränderung des gelösten CO<sub>2</sub>-Pools kommt. Dies bewirkt aufgrund der unterschiedlichen Isotopenverteilung zwischen den gelösten Kohlenstoffspezies eine Anreicherung von schwerem C und leichtem O in den ausfallenden Kristalliten, die möglicherweise

- durch Bioturbationsprozesse transportiert - als Kristallisationskeim der anorganischen Karbonatfällung dienen. Diese Prozesse können aus den Isotopenuntersuchungen am Gesamtsediment geschlossen werden. Diese weisen oberhalb von 25 cm Sedimenttiefe mit Sauerstoffwerten zwischen -5 und -12 ‰ PDB für die herrschenden Temperaturen deutlich zu leichte und mit Kohlenstoffanalysen von ca. -5 ‰ PDB zu schwere Werte auf, um aus der Zersetzung organischer Substanz stamme zu können. Innerhalb der Sulfatreduktionszone zeigt sich dagegen eine kontinuierliche Veränderung dieser Isotopenwerte, bis sie am Kernende bei 40 cm Sedimenttiefe mit der gemessenen Bodenwassertemperatur und dem Kohlenstoffisotopensignal der  $\Sigma\text{CO}_2$  des Porenwassers im Gleichgewicht stehen.

#### ***Karbonat-Inkrustationen methanotropher Bakterien eines diffusen $\text{CH}_4$ -Ventings***

Das Ausströmen methanhaltiger Fluide äußert sich im Arbeitsgebiet SHUMAGIN (Alaska) in einer überwiegend Mg-calcitischen sowie aragonitischen Zementation des Sediments und der Ausbildung von bis zu 7 cm dicken Karbonatkrusten. Im Anschnitt zeigen sie neben unverfestigtem und dicht von Wurmgängen (ca. 1 mm Ø; Pogonophora) durchzogenem Sediment onkoidartig zementierte Bereiche (3 - 15 mm Ø), deren konzentrischer Aufbau häufiger um einen zentralen und sekundär mit Calcit zementierten Wurmgang begann. Bestimmt wird das Gefüge jedoch von einem welligen und ausgeprägt feinen Lagenbau (0,1 bis 2,5 mm), der bei mikroskopischen Untersuchungen eine Abfolge von stärker und weniger stark karbonatisch zementierten Lagen mit deutlich columnalen und domalen Strukturen erkennen läßt, wie sie typisch sind für Stromatolith-ähnliche Inkrustationen von Bakterienfilmen. Zusätzlich zeigte sich Pyrit dispers verteilt in Form von Framboiden oder zwischen zwei Lagen als länger aushaltender Horizont einzelner kubischer Kristallite.

Isotopenanalysen am Karbonat belegen mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten zwischen -42 und -51 ‰ PDB, das biogenes Methan als Kohlenstoffquelle für die Karbonatfällung benutzt wurde. Die hierfür notwendige und für Cold Vents typische anaerobe Oxidation von Methan zu Bikarbonat durch die Reduktion von Sulfat - die Methanotrophie - konnte durch den Nachweis des für methanotrophe Bakterien charakteristischen Biomarkers Crocetan in 'Reinkultur' eindeutig belegt werden. Im Gegensatz dazu zeigen die Isotopenanalysen an den Muschelschalen deutlich größere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -6,5 bis -1,3 ‰ PDB und verweisen auf eine sehr geringe geochemische Beeinflussung des oberflächennahen Poren- und Bodenwassers, dem die eingegraben lebenden Muscheln der Gattung *Acharax sp.* ausgesetzt sind.

Aufgrund der geochemischen und isotopischen Untersuchungen ist für die Karbonatgenese im generell karbonatuntersättigten Milieu in 4900 m Wassertiefe eine methanotrophe Oxidation von Methan anzunehmen. Noch weiter bestärkt wird dies durch das Auftreten von Pyrit, der sich aus dem bei dieser Reaktion frei werdendem  $\text{H}_2\text{S}$  und im Porenwasser gelöstem  $\text{Fe}^{2+}$  bildet. Die petrographischen Beobachtungen verweisen zudem auf eine Zementation in Form von Bakterienfilmen, so daß von stromatolithähnlichen Inkrustationsprozessen methanotropher Bakterien als maßgeblichem Geneseprozeß der Karbonatkrusten auszugehen ist. Anhand der petrographischen Beobachtungen kann für die Genese der Karbonatkrusten ein von oben nach unten ins Sediment gerichtetes Wachstum angenommen werden, das der Herkunft des Methan als der 'Nahrungsgrundlage' der Bakterien entgegengerichtet ist. Die sich daraus ergebende Lagerung der Handstücke mit der rauhen und sedimentbedeckten Seite oben und der glatten,



lagigen Seite unten ist im Gegensatz zu den klassischen Stromatolithen umgekehrt, weswegen diese Bildungen als 'Upside down'-Karbonate tituiert wurden.

### ***Karbonatbildung beeinflusst durch Methan-Venting, Gashydrat und die Kohlenstoffdiagenese***

Am Hydrate Ridge im Arbeitsgebiet CASCADIA wurden am nördlichen Gipfel drei räumlich getrennte Karbonat-Komplexe untersucht (ALVIN-Chemoherm, SONNE-Chemoherm und Geröll-Komplex), die eine große Vielfalt genetisch und petrographisch verschiedener Karbonatpräzipitationen aufweisen. Ihre Genese ist dabei sowohl auf das Ausströmen von durch Störungen fokussierten methanhaltigen Fluiden zurückzuführen als auch auf diagenetische Prozesse tiefer im Sediment. Darüber hinaus zeigt sich für den generell durch das Vorkommen von Gashydrat charakterisierten Hydrate Ridge eine z.T. direkte Assoziation von Karbonaten und Gashydrat (TVG 18), so daß sich bei der petrographischen Typisierung der untersuchten Gesteine spezielle Gashydrat-Karbonate ausweisen ließen. Generell ist die Karbonatgenese und das Fluid Venting maßgeblich durch die methanogenen und methanotrophen Prozesse der Kohlenstoffdiagenese im Sediment beeinflusst, was sich insbesondere in den sehr unterschiedlichen und extremen  $\delta^{13}\text{C}$ -Werten widerspiegelt. Weiter zeigt sich eine direkte Beeinflussung des Gefüges und der Präzipitation unterschiedlicher Mineralphasen (Aragonit und Mg-Calcit) durch die Zersetzung von Gashydrat.

Am *ALVIN-Chemoherm*, dem ca. 300 m westlich der ODP-Bohrung 892 gelegenen Karbonat-Komplex ('Bioherm', KULM et al., 1987), sind an den vier TV-Greifer-Stationen etwa die Hälfte der geborgenen Gesteine diagenetisch gebildete Mudstones mit block- bis flach scheibenförmigen Formen von dm bis m Größe die in unterschiedlichen geochemischen Genesemilieus entstanden sind. Deutlich wird dies insbesondere an dolomitischen Proben mit  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bis zu +26 ‰ PDB, die nur in einem durch methanogene Prozesse dominierten Sedimentmilieu gebildet werden können. Zusammen mit den für die Dolomitgenese förderlichen Porenwasserbedingungen (hohe Alkalinität, hohes Mg/Ca-Verhältnis, Abwesenheit von Sulfat) und ihren für eine Kristallisation im Gleichgewicht zum Bodenwasser zu leichten Sauerstoffwerten repräsentieren solche Gesteine die tiefsten diagenetischen Bildungen weit unterhalb der Sulfatreduktionszone. Durch methanotrophe Prozesse beeinflusst zeigen ebenfalls dolomitische Mudstones  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte zwischen -25 bis -45 ‰ PDB und können so als eine Bildung der Sulfatreduktionszone unterhalb eines durch die Fällung von Ca-dominierten Karbonatphasen geprägten Bereiches angesehen werden. Petrographisch zeigt sich für die Mudstones beider Genesemilieus eine z.T. ausgeprägte sekundäre tektonische Beanspruchung mit Scherungsbreccien-ähnlichen Gefügen, die mit ebenfalls dolomitischen Tonklastbreccien und den seismisch erkundeten und in ODP-Bohrung 892 erbohrten Störung als Beleg für tektonische Bewegungen am ALVIN-Chemoherm zu werten sind. Untergeordnet zeigen sich auch Mg-calcitisch zementierte Mudstones, die durch kleinere  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte (-40 bis -55 ‰ PDB) einen höheren Anteil von methanotroph umgesetzten Methan am  $\Sigma\text{CO}_2$  des Porenwassers belegen und deren Sauerstoffisotope aufgrund der zementierenden Karbonatphase ebenfalls niedriger sind als bei den dolomitisch verfestigten Gesteinen. Sie entsprechen einer oberflächennahen Bildung, in einem an Ca- und Sulfatreichen geochemischen Milieu. Die Lagerung der im Sediment gebildeten Mudstones an der Mee-

resbodenoberfläche ist auf die tektonisch induzierte Aufdomung und Hebung des Akkretionsrückens und die Erosion unverfestigten Sediments zurückzuführen.

Die zweite Hälfte der geborgenen Gesteine entspricht porösen Internbreccien, deren chaotisches Gefüge aus Intraklasten unterschiedlicher Verfestigungsstadien, Bioklasten venttypischer Muscheln (*Calyptogena*, *Acharax*) sowie zementierten Bioturbationsspuren und wenigen Extraklasten auf eine häufigere Umlagerung und Bildung direkt an der Sedimentoberfläche hinweist. Mineralogisch sind sie im Gegensatz zu den Mudstones durch eine überwiegend aragonitische Zementation der Matrix und botryoidal Porenraumzemente charakterisiert und zeigen zusätzlich Mg-calcitischen Mikrit. Diese chaotisch irregulären Gefüge und zementierenden Mineralphasen sind die charakteristischen Merkmale der massiv am Meeresboden anstehenden Chemoherm-typischen Gesteine. Isotopisch zeigen die Karbonatphasen einen signifikanten Einfluß von methanotroph oxidiertem Methan ( $\delta^{13}\text{C}$  -40 ‰ bis -45 ‰ PDB) und verweisen damit auf den treibenden Mechanismus für die Übersättigung des Porenwassers an Karbonat und die Fällung karbonatischer Mineralphasen. Im Gegensatz zu den dolomitischen Mudstones weisen die Sauerstoffisotopenwerte relativ zum Bodenwasser 'zu schwere' Werte auf. Zum Teil ist dabei eine Korrelation zwischen 'schweren' Mg-Calcit-reichen Proben und im Gleichgewicht zum Bodenwasser stehendem reinem Aragonit zu erkennen, wie es auch am SONNE-Chemoherm und bei TVG 18 beobachtet wurde. Ein möglicher Grund könnten kältere Bodenwassertemperaturen sein; wahrscheinlicher scheint jedoch Beeinflussung durch Gashydrat, zumal am SONNE-Chemoherm Gashydrat-assoziierte Karbonate geborgen wurden und für TV-Greifer 18 eine direkte Steuerung der Mg-Calcitfällung durch eine Gashydrat-Destabilisierung nachgewiesen ist.

Am *SONNE-Chemoherm* zeigt sich durch die Beprobung an fünf TV-Greifer-Stationen sowie durch die direkten Meeresbodenbeobachtungen ein von Brüchen und Gräben durchzogener massiver Karbonat-Komplex, der weit überwiegend durch Chemoherm-typische Internbreccien aufgebaut wird, wie sie für das ALVIN-Chemoherm beschrieben sind. Anhand der Isotopenuntersuchungen an den Karbonaten ist auch hier ein signifikanter Einfluß von Methan als Kohlenstoffquelle für die Karbonatfällung belegt und weist zusammen mit Porenwasseranalysen auf einen rezenten und vergangenen Aufstieg methanhaltiger Fluide in einem durch Störungen fokussierten Cold Vent typischen Milieu hin.

Als Besonderheit konnten neben wenigen dolomitisch/Mg-calcitischen Mudstones auch Tonklast-breccien erkannt werden, deren irregulär lagiger Porenraum auf das Eindringen von Gashydrat in das noch unzementierte Sediment verweist. Zusammen mit anomal niedrigen Chloridkonzentrationen, die auf eine Zersetzung von Gashydrat während der Beprobung hindeuten, ist ein oberflächennahes Vorkommen von Gashydrat zumindest für den Bereich des SONNE-Chemoherms belegt. Aufgrund der Beobachtungen bei ODP-Bohrung 892 und dem seismischen Nachweis einer BSR-Struktur für den gesamten Hydrat Ridge kann von einer deutlich weiträumigeren Verbreitung und einer möglichen Beeinflussung des Fluid Ventings ausgegangen werden.

Im Gegensatz zu den beiden anderen Komplexen zeigte sich während der Meeresbodenbeobachtungen am *Geröll-Komplex* eine bisweilen komplette Bedeckung des Bodens mit block- und scheibenförmigen

diagenetischen Mudstones. Aufgrund ihrer isotopischen und mineralogischen Zusammensetzung folgt für sie eine Genese innerhalb der Sulfatreduktionszone, aus der sie durch die Aufdomung und Sedimenterosion am Gipfel des Hydrate Ridge an die Sedimentoberfläche gelangten. Trotz der Dominanz diagenetisch gebildeter Karbonate wurden am Geröll-Komplex die deutlichsten Anzeichen eines aktiven Fluidaufstiegs am nördlichen Hydrate Ridge in Form von (Methan-)Blasen beobachtet, die zwischen Gesteinen mit Überzügen von weißen Bakterienmatten aufstiegen.

Vergleichbare Bakterienmatten wurden am südlichen Gipfel des Hydrate Ridge in direktem Kontakt mit oberflächlich anstehendem Gashydrat und aragonitischen Karbonatkrusten beobachtet. Die Beprobung eines solchen Gebietes (TVG 18) zeigte eine enge Assoziation von aragonitisch zementierten Breccien und reinen Aragonitlagen mit einer Gashydrat-Sediment-Wechsellagerung, die bis zu 10 cm mächtige weiß Gashydratlagen und feine Gasdhydratadern erkennen ließ. Untersuchungen des schwammartig blasigen Gefüges der Gashydrate verweisen auf eine Entstehung aus einer freien Gasphase. Hierbei führte der Blasenanstieg im Sediment sowie die Bildung der Gashydratlagen zu Hydrofracturing-ähnlichen Prozessen, die eine Brecciiierung des Sediments bewirken.

Analysen der Gasphase im Gashydrat zeigen neben biogenem Methan  $H_2S$  (2,6 Vol.%) als weitere Komponente. Generell ergibt sich aus Berechnungen der Stabilitätsgrenze, daß sich der gesamte Hydrat Ridge bei den rezenten Bodenwasserbedingungen deutlich innerhalb des Stabilitätsfeldes befindet, das sich durch die Anwesenheit von  $H_2S$  im Clathratgitter noch geringfügig vergrößert.

Vergleiche zwischen dem Brecciengefüge der Gashydrat-Sediment-Wechsellagerung und den karbonatischen Breccien deuten mit der Beobachtung von direkt mit Gashydrat 'verwachsenen' Breccien auf eine primäre Beeinflussung des Karbonatgefüges durch die Bildung von Gashydrat. Die Entstehung der Karbonate dicht an der Sedimentoberfläche in einem durch methanhaltige Fluide und deren methanotropher Umsetzung charakterisierten Milieu ist zudem durch die Zersetzung der Gashydratphase beeinflusst. Ähnlich wie für die aragonitisch/Mg-calcitischen der Chemoherm-typischen Internbreccien zeigt sich dies in einer sehr deutlichen Korrelation der Sauerstoffisotopendaten mit leichten, im Gleichgewicht zum Bodenwasser stehenden  $\delta^{18}O$ -Werten für reinen Aragonit und schweren Werten für Mg-Calcit. Bei einer im Gleichgewicht erfolgenden Kristallisation von Mg-Calcit entspräche dies bei der gemessenen Bodenwassertemperatur einem  $\delta^{18}O$ -Wert des Wassers von 0,9 ‰ SMOW. Generell deutet sich daher eine zeitlich unabhängige Kristallisation von Aragonit und Mg-Calcit an, wobei Aragonit die rezent ausfallende Phase darstellt. Für den Mg-Calcit folgt dagegen eine Bildung während der Destabilisierung von Gashydrat, während der sowohl das Wasser am schweren  $^{18}O$ -Isotop angereichert wird und durch die Freisetzung von Methan und die noch stärkere Reduktion von Sulfat eine Mg-Calcitfällung gefördert wird. Dies Betrachtungen zeigen, daß sehr wahrscheinlich eine direkte Wechselwirkung zwischen der Gashydratbildung und Zersetzung und der Genese der aragonitisch/Mg-calcitischen Breccien besteht, so daß diese Gesteine als *Gashydrat-Karbonate* klassifiziert werden können.

Für die untersuchten Cold Vent-Milieus vor Alaska und Oregon zeigen sich somit verschiedene geochemische Bedingungen, die eine petrographisch und mineralogisch sehr unterschiedliche Mineralfäll-

lung bewirken. Als typische Mineralphase konnten in allen drei Arbeitsgebieten Karbonate beobachtet werden, deren Fällung direkt auf die Tätigkeit von Bakterien zurückgeführt werden kann oder als weitgehend anorganische Fällung durch methanogene und methanotrophe Prozesse während der Kohlenstoffdiagenese indirekt von diesen abhängt. Darüber hinaus erlauben geochemische Variationen und morphologische Ausbildungen qualitative Aussagen über zeitliche Veränderungen der Fluidzusammensetzung sowie über den Bildungsmechanismus und den Bildungsort der barytischen und karbonatischen Präzipitate. Weiter sind Aussagen über die tektonischen Gegebenheiten und den Transportmechanismus der Fluide an Cold Vents möglich und erlauben so eine generelle Charakterisierung des Fluidmilieus.



8 *Literaturverzeichnis*

- Adams, A.E., MacKenzie, W.S., and Guilford, C. (1986): Atlas der Sedimentgesteine in Dünnschliffen. Stuttgart: Enke, 103 Seiten.
- Aharon, P., Roberts, H.H., and Snelling, R. (1992): Submarine venting of brines in the deep Gulf of Mexico: Observations and geochemistry. *Geology*, **20**, 483-486.
- Aharon, P. (1994): Geology and biology of modern and ancient submarine hydrocarbon seeps and vents: An introduction. *Geo-Marine Letters*, **14**, 69-73.
- Alperin, M.J., Reeburgh, W.S., and Whiticar, M.J. (1988): Carbon and hydrogen isotope fractionation resulting from anaerobic methane oxidation. *Global Biogeochemical Cycles*, **2**, 279-288.
- Aquilina, L., Dia, A.N., Boulègue, J., Bourgois, J., and Fouillac, A.M. (1997): Massive barite deposits in the convergent margin off Peru: Implications for fluid circulation within subduction zones. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 1233-1245.
- Arnason, B. (1969): Equilibrium constant for the fractionation of deuterium between ice and water. *Journal of Physical Chemistry*, **73**, 3491-3494.
- Astakhova, N.V., Narnov, G.A., and Yakusheva, I.N. (1990): Carbonate-barite mineralization in the Derugin depression (the Sea of Okhotsk). *Tikhookeanskaya Geologiya*, **3**, 37-42 (in Russian).
- Baker, P.A. and Kastner, M. (1980): Constraints on the formation of sedimentary dolomites. *Science*, **213**, 215-216.
- Bangs, N.L., Sawyer, D.S., and Golovchenko, X. (1993): Free gas at the base of the gas hydrate zone in the vicinity of the Chile triple junction. *Geology*, **21**, 905-908.
- Beauchamp, B., Krouse, H.R., Harrison, J.C., Nassichuk, W.W., and Eliuk, L.S. (1989): Cretaceous cold-seep communities and methane-derived carbonates in the Canadian Arctic. *Science*, **244**, 53-56.
- Bernard, B.B., Brooks, J.M., and Sackett, W.M. (1978): Light hydrocarbons in recent Texas continental shelf and slope sediments. *Journal of Geophysical Research*, **83**, 4053-4061.
- Bertine, K.K. and Keene, J.B. (1975): Submarine barite-opal rocks of hydrothermal origin. *Science*, **188**, 150-152.
- Birck, J.-L. (1986): Precision K-Rb-Sr isotopic analysis; application to Rb-Sr chronology. *Chemical Geology*, **56**, 73-83.
- Blair, N.E., Plaia, G.B., Boehme, S.E., DeMaster, D.J., and Levin, L.A. (1994): The remineralization of organic carbon on the Northern Carolina continental slope. *Deep-Sea Research*, **41**, 755-766.
- Blair, N.E. and Aller, R.C. (1995): Anaerobic methane oxidation on the Amazonas shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**, 3707-3715.
- Boehme, S.E., Blair, N.E., Chanton, J.P., and Martens, C.S. (1996): A mass balance of  $^{13}\text{C}$  and  $^{12}\text{C}$  in an organic-rich methane-producing marine sediment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 3885-3848.
- Bohrmann, G., Linke, P., Sahling, H., Schumann, M. und Suess, E. (1994): Vent-Beprobung mit TV-Greifer. In: Suess, E. (ed.): *Fahrtbericht SO97 Kodiak Vent*. GEOMAR Report 29.
- Bohrmann, G., Suess, E., Linke, P., Sahling, H., Greinert, J., Dählmann, A., v. Mirbach, N., Wallmann, K., Zuleger, E., Lammers, S., Biebow, N., and Weinrebe, W. (1997): Aktive Fluidaustritte im Aleutengraben: Geologie und Biologie der Cold Vents im Golf von Alaska. *Geowissenschaften*, **15**, 200-204.
- Bohrmann, G., Greinert, J., Suess, E., and Torres, M. (1998): Authigenic carbonates from the Cascadia subduction zone and their relation to gas hydrate stability. *Geology*, **26**, 647-650.
- Borowski, W.S., Paull, C.K., and Ussler III, W. (1997): Carbon cycling within the upper methanogenic zone of continental rise sediments: An example from the methane-rich sediments overlying the Blake Ridge gas hydrate deposits. *Marine Chemistry*, **57**, 299-311.
- Botz, R., Pokojski, H.-D., Schmitt, M., and Thomm, M. (1996): Carbon isotope fractionation during bacterial methanogenesis by  $\text{CO}_2$  reduction. *Organic Geochemistry*, **25**, 255-262.
- Braas, G.W. (1976): The variation of the marine  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio during Phanerozoic time interpretation using a flux model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **40**, 721-730.
- Brewer, P.G., Orr Jr, F.M., Friedrich, G., Kvenvolden, K.A., Orange, D.L., McFarlane, J., and Kirkwood, W. (1997): Deep-ocean field test of methane hydrate formation from a remotely operating vehicle. *Geology*, **25**, 407-410.
- Brooks, J.M., Kennicutt, M.C., Fay, R.R., MacDonald, I.R., and Sassen, R. (1984): Thermogenic gas hydrates in the Gulf of Mexico. *Science*, **225**, 409-411.

- Brooks, J.M., Field, M.E., Kennicutt II, M.C. (1991): Observations of gas hydrates in marine sediments, offshore northern California. *Marine Geology*, **96**, 103-109.
- Brown, K.N. (1990): The nature and hydrogeologic significance of mud diapirs and diatremes for accretionary systems. *Journal of Geophysical Research*, **95**, No. B6, 8969-8982.
- Brown, K.N., Bekins, B., Clennell, B., Dewhurst, D., and Westbrook, G. (1994): Heterogeneous hydrofracture development and accretionary fault dynamics. *Geology*, **22**, 259-262.
- Brown, K.N., Bangs, N.L., Froelich, P.N., and Kvenvolden, K.A. (1996): The nature, distribution, and origin of the gas hydrate in the Chile Triple Junction region. *Earth and Planetary Science Letters*, **139**, 471-483.
- Bruns, T.R., v. Huene, R., and Childs, J. (1986): Aleutian trench, Shumagin segment, seismic section 104, part II. In: v. Huene, R., (ed.): *Seismic images of convergent margin tectonic structure: American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology*, **26**, 18-19.
- Bruns, T.R., v. Huene, R., Culotta, R.C., Lewis, S.D., and Ladd, L.W. (1987): Geology and petroleum potential of the Shumagin margin, Alaska. In: Scholl, D.W., Grantz, A., and Vedder, J.D. (eds.): *Geology and Resource Potential of the continental margin of western North America and adjacent Ocean Basins-Beaufort to Baja California*. Houston, Texas, Circum-Pacific Council for Energy and Mineral Resources Earth Science Series. **6**, 157-190.
- Buczynski, C. and Chaefetz, H.S. (1991): Habit of bacterially induced precipitation of calcium carbonate and the influence of medium viscosity on mineralogy. *Journal of Sedimentary Petrology*, **61**, No. 2, 226-233.
- Burke, W.H., Denison, R.E., Hetherington, E.A., Koepnick, R.B., Nelson, H.F., and Otto, J.B. (1982): Variation of seawater  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  throughout Phanerozoic time. *Geology*, **10**, 516-519.
- Burne, R.V. and Moore, L.S. (1987): Microbialites: Organosedimentary deposits of benthic microbial communities. *Palaaios*, **2**, 241-254.
- Burton, E.A. and Walter, L.M. (1990): The role of pH in phosphate inhibition of calcite and aragonite precipitation rates in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 797-808.
- Burton, E.A. and Walter, L.M. (1991): The effects of  $\text{P}_{\text{CO}_2}$  and temperature on magnesium incorporation in calcite in seawater and  $\text{MgCl}_2$ - $\text{CaCl}_2$  solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 777-785.
- Burton, E.A. (1993): Controls on marine carbonate cement mineralogy: review and reassessment. *Chemical Geology*, **105**, 163-179.
- Byrne, T. (1979): Late paleocene demise of the Kula-Pacific spreading center. *Geology*, **7**, 341-344.
- Campbell, K.A. (1992): Recognition of a Mio-Pliocene cold seep setting from the northeast pacific convergent margin, Washington, U.S.A. *Palaaios*, **7**, 422-433.
- Carozzi, A.V. (1993): *Sedimentary Petrography*. Englewood Cliffs, N.J., 145 pp.
- Carson, B., Suess, E., and Strasser, J.F. (1990): Fluid flow and mass flux determinations at vent sites on the Cascadia margin accretionary prism. *Journal of Geophysical Research*, **95**, No. B6, 8891-8897.
- Carson, B., Seke, E., Paskevich, V., and Holmes, M.L. (1994): Fluid expulsion sites on the Cascadia accretionary prism: Mapping diagenetic deposits with processed GLORIA imagery. *Journal of Geophysical Research*, **99**, No. B6, 11959-11969.
- Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J., and Suess, E. (eds.) (1995): *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Carson, B. and Westbrook, G.K. (1995): Modern fluid flow in the Cascadia accretionary wedge: A synthesis. In: Carson, B. et al. (eds.) (1995), *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 413-421.
- Carson, B. and Screaton, E.J. (in preparation): Fluid flow in accretionary prisms: Evidence for focused, time-variable discharge.
- Cha, S.B., Oaur, H., Wildeman, T.R., and Sloan, E.D. (1988): A third-surface effect on hydrate formation. *Journal of Physical Chemistry*, **92**, 6492-6494.
- Chamot-Rooke, N., et al. (1992): Tectonic context of fluid venting at the toe of the eastern Nankai accretionary prism: Evidence for a shallow detachment fault. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**, 319-332.
- Chang, L.L.Y. (1996): Carbonates. In: Chang, L.L.Y., Howie, R.A., and Zussman, J. (eds.): *Non Silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides*. Essex: Longman Group Limited, 95-294.

- Christiansen, R.L., Sloan, D.E. (1994): Mechanisms and kinetics of hydrate formation. In: Sloan, E.D., Happe, J., Hnatow, M.A. (eds.): *Natural Gas Hydrates*. Annals of the New York Academy of Science, **175**, 283-305.
- Church, T. (1970): Thesis, University of California, San Diego.
- Church, T.M. and Wolgemuth, K. (1972): Marine Barite saturation. *Earth and Planetary Science Letters*, **15**, 35-44.
- Claypool, G.E. and Kaplan, I.R. (1974): The Origin and Distribution of Methan in Marine Sediments. In: Kaplan, I.R. (ed.): *Natural Gases in Marine Sediments*. Plenum Press, New York and London. 99-139.
- Clayton, R.N., Jones, B.F., and Berner, R.A. (1968): Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **32**, 415-432.
- Creager, J.S., Scholl, D.W., Boyce, R.E., Echols, R.J., Fullam, T.J., Grow, J.A., Koizumi, I., Lee, H.J., Ling, H.Y., Stewart, R.J., Supko, P.R., and Worsley, T.R. (1973): Site reports. In: Supko, P.R. (ed.), *Initial Reports of the Deep Sea Drilling; Project Leg 19*. **19**, University of California, Scripps Institution of Oceanography, 19-91.
- Craig, H. and Gordon, L.I. (1965): Isotopic oceanography-deuterium and Oxygen 18 variations in the ocean and the marine atmosphere. In: *Symposium on marien geochemistry*, Occasional Publication-Narragsnsett Marine Laboratory University of Rhode Island. 277-374.
- Craig, H. and Hom, B. (1968): Relationship between deuterium, oxygen-18 and chlorinity in the formation of sea ice. *Transections. American Geophysical Union*, **49**, 216-217.
- Davidson, D.W., Leaist, D.G., and Hesse, R. (1983): Oxygen-18 enrichment in the water of a clathrate hydrate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 2293-2295.
- Davies, J.N. and House, L. (1979): Aleutian subduction zone seismicity, volcano trench separation and their relationship to great thrust-type earthquakes. *Journal of Geophysical Research*, **84**, No. B9, 4583-4591.
- Dean, W.E. and Schreiber, B.C. (1978): Authigenic barite, Leg 41 Deep Sea Drilling Project. In: Lancolt, Y., Seibold, E. et al. (eds.): *Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project*, **41**, U.S. Gov. Print. Off., Washington, D.C., 915-931.
- DeMets, C., Gordon, R.G., Argus, D.F., Stein, S. (1990): Current plate motions. *Geophysical Journal International*, **101**, 425-478.
- Dholabhai, P.D., Englezos, P., Kalogerakis, N., and Bishnoi, P.R. (1991): Equilibrium condition for methane hydrate formation in aqueous mixed electrolyte solutions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **69**, 800-805.
- Dia, A.N., Cohen, A.S., O'Nions, R.K., and Shackleton, N.J. (1992): Seawater Sr isotope variation over the past 300 kyr and influence of global climate cycles. *Nature*, **356**, 786-788.
- Dia, A.N., Aquilina, L., Boulègue, J., Bourgois, J., Suess, E., and Torres, M. (1993): Origin of fluids and related barite deposits at vent sites along the Peru convergent margin. *Geology*, **21**, 1099-1102.
- Dickens, G.R. and Quinby-Hunt, M.S. (1994): Methane hydrate stability in seawater. *Geophysical Research Letters*, **21**, 2115-2118.
- Dickens, G.R., O'Neil, J.R., Rea, D.K., and Owen, R.M. (1995): Dissociation of oceanic methane hydrate as a cause of the carbon isotope excursion at the end of the paleocene. *Paleoceanography*, **100**, 965-971.
- Dickens, R.G. and Quinby-Hunt, M.S. (1997): Methane hydrate stability in pore water: A simple theoretical approach for geophysical applications. *Journal of Geophysical Research*, **102** (B), 773-783.
- Dickens, G.R., Castillo, M.M., Walker, J.C.G. (1997): A blast of gas in the latest paleocene: Simulating first-order effects of massive dissociation of oceanic methane hydrate. *Geology*, Vol 25, 259-262.
- Dravis, J.J. and Yurewicz, D.A. (1985): Enhanced carbonate petrography using fluorescence microscopy. *Journal of Sedimentary Petrology*, **55**, 795-804.
- Duncan, R.A. and Kulm, L.D. (1989): Plate tectonic evolution of the Cascades arc-subduction complex. In: Winterer, E.L., Hussong, D.M., and Decker, R.W. (eds.): *The Eastern Pacific Ocean and Hawaii*. The Geological Society of America, N, 413-438.
- Elderfield, H., Kastner, M., and Martin, J.B. (1990): Composition and sources of fluids in the sediments of the Peru Subduction Zone. *Journal of Geophysical Research*, **95**, No. B6, 8819-8827.

- Elvert, M., Suess, E., and Whiticar, M. J. (in preparation): Reverse methanogenesis associated with marine gas hydrates: Molecular and isotope evidence from saturated and polyunsaturated C<sub>20</sub> and C<sub>25</sub> irregular isoprenoids.
- Engelbreton, D.C., Cox, A., and Gordon, R.G. (1985): Relative motions between oceanic and continental plates in the Pacific basin. Geological Society of America, Special Paper 206, 59 p.
- Englezos, P. and Hatzikiriakos, S.G. (1994): Environmental aspects of clathrate hydrates. In: Sloan, E.D., Happe, J., Hnatow, M.A. (eds.): Natural Gas Hydrates. Annals of the New York Academy of Science, 175, 270-282.
- Epstein, S., Buchsbaum, R., Lowenstam, H.A., and Urey, H.C. (1953): Revised carbonate-water isotopic temperature scale. Bulletin of the Geological Society of America, 64, 1315-1326.
- Felmy, A.R., Rai, D., and Moore, D.A. (1993): The solubility of (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> precipitates: Thermodynamic equilibrium and reaction path analysis. Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 4345-4363.
- Fernández-Díaz, L., Putnis, A., Prieto, M., and Putnis, C.V. (1996): The Role of Magnesium in the Crystallization of Calcite and Aragonite in a Porous Medium. Journal of Sedimentary Research, 66, 482-491.
- Fisher, C.R. (1990): Chemoautotrophic and methanotrophic symbioses in marine invertebrates. Review in Aquatic Science, 2, 399-436.
- Flügel, E. (1981): Microfacies analysis of limestones. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 633 Seiten.
- Flüh, E. and v. Huene, R. (1994): FS SONNE, Fahrtbericht SO96, KODIKA SEIS. Fahrtbericht, GEOMAR Forschungszentrum.
- Folk, R.L. (1974): The natural history of crystalline calcium carbonates: Effect of magnesium content and salinity. Journal of Sedimentary Petrology, 44, 40-53.
- Fourtanier, E. (1995): Neogene diatom biostratigraphy of Site 892, Cascadia margin. In: Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J., and Suess, E. (eds.) (1995): Proc. ODP, Sci. Results, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 137-147.
- Friedman, I. and O'Neil, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: M. Fleischer (ed.): Data of Geochemistry, 6th ed., U.S.G.S Professional Paper, 440-KK
- Fritz, P., Basharmal, G.M., Drimme, R.J., Ibsen, J., and Qureshi, R.M. (1989): Oxygen isotope exchange between sulphate and water during bacterial reduction of sulphate. Chemical Geology, 79, 99-105.
- Frühn, J. (1995): Tektonik und Entwässerung des aktiven Kontinentrandes südöstlich der Kenai-Halbinsel, Alaska. GEOMAR Report 39.
- Fry, B. Gest, H. and Hayes, J.M. (1988): <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S fractionation in sulfur cycles catalyzed by anaerobic bacteria. Applied Environmental Microbiology, 42, 250-256.
- Fu, B., Aharon, P., Byerly, G.R., and Roberts, H.H. (1994): Barite chimneys on the Gulf of Mexico slope: Initial report on their petrography and geochemistry. Geo-Marine Letters, 14, 81-87.
- Füchtbauer, H. (1988): Sedimente und Sedimentgesteine. Sediment-Petrologie Teil II, Stuttgart: Schweizerbart, 1141.
- Gaillard, C., Rio, M., and Rolin, Y. (1992): Fossil chemosynthetic communities related to vents or seeps in sedimentary basins: The pseudobioherms of southeastern France compared to other World examples. Palaios, 7, 451-465.
- Gieskes, J.M. and Lawrence, J.R. (1981): Alteration of volcanic matter in deep-sea sediments: Evidence from the chemical composition of interstitial waters from deep-sea drilling cores. Geochimica et Cosmochimica Acta, 45, 1687-1703.
- Gieskes, J.M., Garno, T., and Brumsack, H. (1991): Chemical methods for interstitial water analysis aboard Joides Resolution. Ocean Drilling Program, Texas A. & M. University.
- Ginsburgh, G.D., Soloviev, V.A., Cranston, R.E. Lorenson, T.D., and Kvenvolden, K.A. (1993): Gas hydrate from the continental slope, offshore Sakhalin Island, Okhotsk Sea. Geo-Marine Letters, 13, 41-48.
- Ginsburgh, G.D. (1998): Gas hydrate accumulation in deep-water marine sediments. In: Henriot, J.-P. and Mienert, J. (eds.): Gas hydrates, Relevance to world margin stability and climatic change. Geological Society Special Publication, No. 137, 51-62.
- Goldberg, E.D., Somayajulu, B.L.K., Galloway, J. Kaplan, I.R., and Faure, G. (1969): Differences between barite of marine and continental origin. Geochimica et Cosmochimica Acta, 33, 287-289.



- Goldfinger, C., Kulm, L.V., Yeats, R.S., Hummon, C., Huftile, G.J., Niem, A.R., and McNeill, L.C. (1996): Oblique strike-slip faulting of the Cascadia submarine forearc: The Daisy Bank Fault Zone off Central Oregon. In: Bebout, G.E. et al. (eds.): Subduction top to bottom. Geophysical Monography 96. American Geophysical Union, 65-74.
- Goldfinger, C., Kulm, L.D., Yeats, R.S., McNeill, L., and Hummon C. (1997): Oblique strike-slip faulting of the central Cascadia submarine forearc. *Journal of Geophysical Research*, **120**, No. B4, 8217-8243.
- Goldhaber, M.B. and Kaplan, I.R. (1980): Mechanisms of sulfur incorporation and isotope fractionation during early diagenesis in sediments of the Gulf of California. *Marine Chemistry*, **9**, 95-143.
- Goldsmith, J.R. (1953): A 'simplexity problem' and its relation to 'ease' of crystallization. *Journal of Geology*, **61**, 439-451.
- Goldsmith, J.R., Graf, D.L., and Heard, H.C. (1961): Lattice constants of the Calcium-Magnesium Carbonates. *The American Mineralogist*, **46**, 453-457.
- Golyshev, S.I., Padalko, N.L. and Pechenkin, S.A. (1981): Fractionation of stable oxygen and carbon isotopes in carbonate systems. *Geochemistry International*, **18**, 85-99.
- Grasshoff, K., Ehrhardt, M., and Kremling, K. (1983): Methods of seawater analysis. Verlag Chemie.
- Greinert, J. (1994): Mineralogische, geochemische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und Essigsäure durchströmten Tonen. Diplomarbeit, TU Braunschweig.
- Grossmann, E.L. and Ku, T.-J. (1986): Oxygen and carbon isotope fractionation in biogenic aragonite: Temperature effects. *Chemical Geology*, **59**, 59-74.
- Guevel, P., Fruman, D.H., and Murray, N. (1996): Conceptual design of an integrated solid  $\text{CO}_2$  penetrator marine disposal system. *Energy Conversion Management*, **37** (Nos. 6-8), 1053-1060.
- Gundlach, H., Stoppel, D. and Strübel, G. (1972): Zur hydrothermalen Löslichkeit von Baryt. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, **116**, 321-328.
- Halas, S., Szaran, J., and Niezgodna, H. (1997): Experimental determination of carbon isotope equilibrium fractionation between dissolved carbonate and carbon dioxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 2691-2695.
- Han, M.W. and Suess, E. (1989): Subduction-induced pore fluid venting and the formation of authigenic carbonates along the Cascadia continental margin: Implications for the global Ca-cycle. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **71**, 97-118.
- Handa, Y.P. and Stupin, D. (1992): Thermodynamic properties and dissociation characteristics of methane and propane hydrates in 70Å-radius silica gel pores. *Journal of Physical Chemistry*, **96**, 8599-8603.
- Hansen, L.B., Finster, K., Fossing, H., and Iversen, N. (1998): Anaerobic methane oxidation in sulfate depleted sediments: Effects of sulfate and molybdate additions. *Aquatic Microbial Ecology*, **14**, 195-204.
- Hartmann, M. and Nielsen, H. (1969):  $\text{d}^{34}\text{S}$ -Werte in rezenten Meerwassersedimenten und ihre Deutung am Beispiel einiger Sedimentprofile aus der westlichen Ostsee. *Geologische Rundschau*, **58**, 621-655.
- Harvey, L.D. and Huang, Z. (1995): Evaluation of the potential impact of methane clathrate destabilization on future global warming. *Journal of Geophysical Research*, **100** (D2), 2905-2926.
- Heinrichs, H. and Herrmann, A.G. (1990): *Praktikum der Analytischen Geochemie*. Berlin, Heidelberg: Springer, 669 Seiten.
- Hempel, P. (1995): Dewatering of sediments along the Cascadia margin: Evidence from geotechnical properties. In: Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J., and Suess, E. (eds.) (1995), *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 257-274.
- Henry, P., Foucher, J.P., LePichon, X., Sibuet, M., Kobayashi, K., Tarits, P., Chamot-Rooke, N., Furuta, T., Schultheiss, P. (1992): Interpretation of temperature measurements from the Kaiko-Nakai cruise: Modeling of fluid flow in clam colonies. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**, 355-371.
- Herzig, P., Suess, E., and Linke, P. (1997): RV SONNE Cruise report SO109 Hydrotrace. GEOMAR Report Nr. 58.
- Hesse, R. and Harrison, W.E. (1981): Gas hydrates (clathrates) causing pore-water freshening and oxygen isotope fractionation in deep-water sedimentary sections of terrigenous continental margins. *Earth and Planetary Science Letters*, **55**, 453-462.

- Hesse, R. (1990): Pore-water anomalies in gas hydrate-bearing sediments of the deeper continental margins: Facts and problems. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, **8**, 117-138.
- Hodell, D.A., Mueller, P.A., McKenzie, J.A., and Mead, G.A. (1989): Strontium isotope stratigraphy and geochemistry of the late Neogene ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, **92**, 165-178.
- Hoefs, J. (1987): *Stable isotope geochemistry*. Berlin, Heidelberg: Springer, 241 Seiten.
- Hoehler, T.M., Alperin, M.J., Albert, D.B., and Martens, C.S. (1994): Field and laboratory studies of methane oxidation in an anoxic marine sediment: Evidence for a methanogen-sulfate reducer consortium. *Global Biogeochemical Cycles*, **8**, 451-463.
- Horibe, J. and Oba, T. (1972): Temperature scales of aragonite-water and calcite-water systems. *Fossils*, **23/24**, 69-79.
- Hovland, M., Lysne, D., and Whiticar, M. (1995): Gas hydrate and sediment gas composition, Hole 892A. In: Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J., and Suess, E. (eds.) (1995): *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 151-161.
- Hudson, J.C. and Anderson, T.F. (1989): Ocean temperatures and isotopic compositions through time. In: *Environments and physiology of fossil organisms*, Clarkson, E.N.K., Curry, G.B., and Rolfe, W.D.I. (eds.): *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, **80**, 183-192.
- Humphris, S.E., Zierenberg, R.A., Mulliniaux, L.S., and Thomson, R.E. (eds.) (1995): *Seafloor hydrothermal systems: Physical, chemical, biological and geological interactions*. American Geophysical Union, *Geophysical Monograph* 91, 466 pp.
- Hyndman, R.D. and Spence, G.C. (1992): A seismic study of methane hydrate seafloor bottom-simulating reflectors. *Journal of Geophysical Research*, **97**, 6683-6698.
- Irwin, H. (1980): Early diagenetic precipitation and pore fluid migration in the Kimmeridge Clay of Dorset, England. *Sedimentology*, **27**, 577-591.
- Iversen, N. and Jørgensen, B.B. (1985): Anaerobic methane oxidation rates at the sulfate-methane transition in marine sediments from Kattegat and Skagerrak (Denmark). *Limnology and Oceanography*, **30**, 944-955.
- Jacob, K.H. (1984): Estimates of long-term probabilities for future great earthquakes in the Aleutians. *Geophysical Research Letters*, **11**, 295-298.
- Jørgensen, N.O. (1992): Methane-derived carbonate cementation of marine sediments from the Kattegat, Denmark: Geochemical and geological evidence. *Marine Geology*, **103**, 1-13.
- Kahn, L.M., Silver, E.A., Orange, D., Kochevar, R., and McAdoo, B. (1996): Surficial evidence of fluid expulsion from the Costa Rica accretionary prism. *Geophysical Research Letters*, **23**, 887-890.
- Karr, R.A. (1997): Did a blast of sea-floor gas usher in a new age? *Science*, **275**, 1267.
- Kastner, M., Elderfield, H., Martin, J.B., Suess, E., Kvenvolden, K.A., and Garrison, R.E. (1990): Diagenesis and Interstitial-Water Chemistry at the Peruvian Continental Margin - Major Constituents and Strontium Isotopes. In: Suess, E. and v. Huene, R. (eds.): *Proc. ODP, Sci. Results*, 112: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 413-440.
- Kastner, M., Elderfield, H., and Martin, J.B. (1991): Fluids in convergent margins: What do we know about their composition, role in diagenesis and importance for oceanic chemical flux? In: *Fluids in subduction zones*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of Lond. Series A*, 243-259.
- Kastner, M., Kvenvolden, K.A., Whiticar, M.J., Camerlenghi, A., Lorenson, T.D. (1995 a): Relation between pore fluid chemistry and gas hydrate associated with bottom-simulating reflectors at the Cascadia margin, Sites 889 and 892. In: Carson et al. (eds.) (1995): *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 175-187.
- Kastner, M., Sempel, J.C., Whiticar, M.J., Hovland, M., Cragg, B.A., Parkes, J.R. (1995 b): Geochemical evidence for fluid flow and diagenesis at the Cascadia convergent margin. In: Carson, B. et al. (eds.) (1995), *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 375-384.
- Kastner, M., Kvenvolden, K.A., and Lorenson, T.D. (1998): Chemistry, isotopic composition, and origin of the methane-hydrogen sulfide hydrate at the Cascadia subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, **156**, 173-183.
- Kay, R.W., Sun, S.S., and Lee-Hu, C.N. (1978): Pb and Sr isotopes in volcanic rocks from the Aleutian Islands and Pribilof Islands, Alaska. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **42**, 263-273.
- Keller, G.V., Huene, R., McDougall, K., and Bruns, T.R. (1984): Paleoclimatic evidence for cenozoic migration of Alaskan terraces. *Tectonics*, **3**, 473-495.

- Kelts, K.R. and McKenzie, J.A. (1982): Diagenetic Dolomite Formation in Quarternary Anoxic Diatomaceous muds of Deep Sea Drilling Project Leg 64, Gulf of California. In: Curray, J.R. et al., Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project 64,2, Texas A. & M. University, Ocean Drilling Program College Station, United States, 553-569.
- Kerr, R.A. (1997): Did a Blast of Sea-Floor Gas Usher in a New Age? *Science*, 275, 1267.
- Kennicutt II, M.C., Burke Jr, R.A., MacDonald, I.R., Brooks, J.M., Denoux, G.J., and Macko, S.A. (1992): Stable isotope partitioning in seep and vent organisms: Chemical and ecological significance. *Chemical Geology*, **101**, 293-310.
- Kim, S.T. and O'Neil, J.R. (1997): Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 3461-3475.
- Kopf, A., Sample, J.C., Bauer, P., Behrmann, J.H., and Erlenkheuser, H. (1995): Diagenetic carbonates from Cascadia Margin: Textures, chemical composition, and oxygen and carbon stable isotope signatures. In: Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J., and Suess, E. (eds.) (1995), *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 117-136.
- Kulm, L.D. and v. Huene, R., (eds.) (1973): Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. 18: Washington. D.C., U.S. Government Printing Office, 1077 p.
- Kulm, L.D., Suess, E., Moore, J.C., Carson, B., Lewis, B.T., Ritger, S.D., Kadko, D.C., Thornburg, T.M., Embley, R.W., Rugh, W.D., Massoth, G.J., Langseth, M.G., Cochrane, G.R., and Scamman, R.L. (1986): Oregon subduction zone: Venting, fauna and carbonates. *Science*, 231, 561-566.
- Kulm, L.D. and Scheidegger, K.F. (1979): Quaternary sedimentation on the tectonically active Oregon continental slope. In: Doyle, L.J. and Pilkey, O.H. (eds.): *Geology of continental slopes: Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publication*, 247-263.
- Kulm, L.D. and Suess, E. (1990): Relationship between carbonate deposits and fluid venting: Oregon accretionary prism. *Journal of Geophysical Research*, **95**, No. B6, 8899-8915.
- Kunert, J. (1995): Untersuchungen zu Massen-und Fluidtransporten anhand der Bearbeitung reflexionsseismischer Daten aus der Kodiak-Subduktionszone, Alaska. *GEOMAR Report* 36.
- Kusakabe, M., Mayeda, S., and Nakamura, E. (1990): S, O and Sr isotope systems of active vent materials from the Mariana backarc basin spreading axis at 18°N. *Earth and Planetary Science Letters*, **100**, 275-282.
- Kvenvolden, K.A. and Barnard, L.A. (1983): Gas hydrates of the Blake Outer Ridge, Site 533. Deep Sea Drilling Project Leg 76. In: Sheridan, R.E, Gradstein, F. et al. (eds.), *Initial Reports Deep Sea Drilling Project*. Washington, DC: US Government Printing Office 76: 353-365.
- Kvenvolden, K.A. and MacDonald, T.J. (1985): Gas hydrates of the Middle America Trench. Deep Sea Drilling Project Leg 84. In: v. Huene, R., Aubouin, J. et al. (eds.), *Initial Reports Deep Sea Drilling Project*. Washington, DC: US Government Printing Office 84: 667-682.
- Kvenvolden, K.A. and Kastner, M. (1990): Gas hydrates of the Peruvian outer continental margin. In: Suess, E., v. Huene, R. et al. (eds.), *Proc. ODP, Scientific Results*, 112, College Station, Texas (Ocean Drilling Program), 517-526.
- Kvenvolden, K.A. (1993): A primer on gas hydrates. *The Future of Energy Gases*, U.S. Geological Survey Professional Paper 1570, 279-291.
- Kvenvolden, K.A., Ginsburg, G.D., and Soloviev, V.A. (1993): Worldwide distribution of subaquatic gas hydrates. *Geo-Marine Letters*, **13**, 32-40.
- Kvenvolden, K.A. (1994): Natural gas hydrate occurrence and issues. In: Sloan, E.D., Happel, J. Jr, Hnatow, M.A. (eds.): *International Conference on natural gas hydrates. Annals of the New York Academy of Science*, **715**, 232-246.
- Kvenvolden, K.A. (1998): A primer on the geological occurrence of gas hydrates. In: Henriot, J.-P. and Mienert, J. (eds.): *Gas hydrates, Relevance to world margin stability and climatic change. Geological Society Special Publication*, **137**, 9-30.
- Lammers, S., Suess, E., and Hovland, M. (1995): A large methane plume east of Bear Island (Barents Sea): Implications of the marine methane cycle. *Geologische Rundschau*, **84**, 59-66.
- Lance, S., Henry, P., LePichon, X., Lallemand, S., Chamley, H., Rostek, F., Faugeres, J.-C., Gonthier, E., Olu, K. (1998): Submersible study of mud volcanoes seaward of the Barbados accretionary wedge: sedimentology, structure and rheology. *Marine Geology*, **145**, 255-292.
- LePichon, X., Foucher, J.P., Boulègue, J., Henry, P., Lallemand, S., Benedetti, M., Avedik, F., Mariotti, A., (1990): Mud volcano field seaward of the Barbados accretionary complex: A submersible survey. *Journal of Geophysical Research*, **95**, No. B6, 8931-8943.

- Le Pichon, X., Kobayashi, K., and Kaiko-Nankai Scientific Crew (1992): Fluid venting activity within the eastern Nankai trough accretionary wedge: A summary of the 1989 Keiko-Nankai result. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**, 303-318.
- Levold, C. (1996): Kartierung eines ausgewählten Gebietes um die Naindi Bay sowie aktuogeologische Prozesse im Bereich der Insel Savasi und Namali, Vanua Levu, Fiji. Unveröffentlichte Dipl.-Arbeit und-Kartierung TU Braunschweig, 131 S., Braunschweig.
- Lewis, S.D., Ladd, J.W., and Bruns, T.R. (1988): Structural development of an accretionary prism by thrust and strike-slip faulting: Shumagin region, Aleutian trench. *Geological Society of American Bulletin*, **1000**, 767-782.
- Linke, P., Suess, E., Torres, M., Martens, V., Rugh, W.D., Ziebis, W., and Kulm, L.D. (1994): In situ measurements of fluid flow from cold seeps at the active continental margins. *Deep Sea Research*, **41**, 721-739.
- Lippmann, F. (1973): *Sedimentary carbonate minerals*. Berlin, Heidelberg: Springer, 228 pp.
- Lister, C.R.B. (1972): On the thermal balance of a mid-ocean ridge. *Geophysical Journal of the Royal Astronomical Society*, **26**, 185-209.
- Lloyd, R.M. (1967): Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. *Science*, **156**, 1228-1231.
- Lloyd, R.M. (1968): Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *Journal of Geophysical Research*, **73**, No. 18, 6099-6110.
- Lonsdale, P. (1977): Clustering of suspension-feeding macrobenthos near abyssal hydrothermal vents at oceanic spreading centers. *Deep-Sea Research*, **24**, 857-863.
- Lowenstam, H.A. and Weiner, S. (1989): *On Biomineralization*. Oxford University Press, New York, N.Y., 324 pp.
- Lumsden, D.S. (1979): Discrepancy between thin-section and x-ray estimates of dolomite in limestone. *Journal of Sedimentary Petrology*, **49**, 429-436.
- Lux, D.R. (1982): K-Ar and  $^{40}\text{Ar}$ - $^{39}\text{Ar}$  ages of mid-tertiary volcanic rocks from the western Cascade Range, Oregon. *Isotopes / West*, **33**, 27-32.
- MacDonald, I.R., Guinasso N.L. Jr, Sassen, R., Brooks, J.M., Lee, L., and Scott, K.T. (1994): Gas hydrate that breaches the seafloor on the continental slope of the Gulf of Mexico. *Geology*, **22**, 699-702.
- Machel, H.G. and Burton E.A. (1991): Factors governing Cathodoluminescence in calcite and dolomite, and their implication for studies of carbonate diagenesis. In: Barker, C.E., Kopp, O.C. (eds.): *Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects*, SEPM Short Course 25, 37-57.
- MacKay, M.E., Jarrard, R.D., Westbrook, G.K., Hyndman, R.D., and Shipboard Scientific Party (1994): Origin of bottom-simulating reflectors: Geophysical evidence from the Cascadia accretionary prism. *Geology*, **22**, 459-462.
- Mann, D. and Kukowski, N. (1998): Numerical modeling of focussed fluid flow in the Cascadia accretionary wedge. *Journal of Geodynamics*, in press.
- Martin, J.B., Kastner, M., and Elderfield H. (1991): Lithium: Sources in pore fluids of Peru slope sediments and implications for oceanic fluxes. *Marine Geology*, **102**, 281-292.
- Masuzawa, T., Handa, N., Kitagawa, H., and Kusakabe, M. (1992): Sulfate reduction using methane in sediments beneath a bathyal "cold seep" giant clam community off Hatsushima Island, Sagami Bay, Japan. *Earth and Planetary Science Letters*, **110**, 39-50.
- Matsumoto, R. (1989): Isotopically heavy oxygen-containing siderite derived from the decomposition of methane hydrate. *Geology*, **17**, 707-710.
- Matsumoto, R. (1990): Vuggy carbonate crust formed by hydrocarbon seepage on the continental shelf of Baffin Island, northeast Canada. *Geochemical Journal*, **24**, 143-158.
- McConnaughey, T. (1989):  $^{13}\text{C}$  and  $^{18}\text{O}$  isotopic disequilibrium in biological carbonates: II. In vitro simulating of kinetic isotope effects. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 163-171.
- McCrea, J.M. (1950): On the isotope chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *J. Chem. Phys.*, Vol **18**, 849-853.
- McCready, R.G.L. and Krouse, H.R. (1980): Sulfur Isotope Fractionation by *Desulfovibrio vulgaris* during Metabolism of  $\text{BaSO}_4$ . *Geomicrobiology Journal*, **2**, 55-62.
- Métivier, B., Okutani, T., and Ohta, S. (1986): *Calypptogena (Ectena) phaseoliformis* n.sp., an unusual vesicomid bivalve collected by the submersible Nautille from abyssal depth of the Japan and Kurile Trenches. *VENUS (Jap. Jour. Malac.)*, **45**, 161-168.
- Milliman, J.D. (1974): *Marine carbonates*. Berlin: Springer, 375 Seiten.



- Mizutani, Y. and Rafter, T.A. (1973): Isotopic behaviour of sulfate oxygen in the bacterial reduction of sulfate. *Geochemical Journal*, **6**, 183-191.
- Moor, D.M. and Reynolds, R.C. (1989): X-ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.
- Moore, J.C., Orange, D., and Kulm, L.V. (1990): Interrelationship of fluid venting and structural evolution: *Alvin* observations from the frontal accretionary prism, Oregon. *Journal of Geophysical Research*, **95**, No. B6, 8795-8808.
- Moore, J.C., Diebold, J., Fisher, M.A., Sample, J., Brocher, T., Talwani, M., Ewing, J., v. Huene, R., Rowe, C., Stone, D., Stevens, C., Sawyer, D. (1991): EDGE deep seismic reflection transect of the eastern Aleutian arc-trench layered lower crust reveals underplating and continental growth. *Geology*, **19**, 420-424.
- Moore, J.C. and Vrolijk, P. (1992): Fluids in accretionary prisms. *Reviews of Geophysics*, **30**, 113-135.
- Morse, J.W., Wang, Q., and Tsio, M.Y. (1997): Influence of temperature and Mg:Ca ratio on  $\text{CaCO}_3$  precipitates from seawater. *Geology*, **25**, 85-87.
- Moser, H. and Stichler, W. (1971): Die Verwendung des Deuterium-und Sauerstoff-18-Gehaltes bei hydrogeologischen Untersuchungen. *Geologica Bavaria*, **64**, 7-35.
- Morse, J.W., Wang, Q., and Tsio, M.Y. (1997): Influence of temperature and Mg:Ca ratio on  $\text{CaCO}_3$  precipitates from seawater. *Geology*, **25**, 85-87.
- Mozley, P.S. and Burns, S.J. (1993): Oxygen and Carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: An Overview. *Journal of Sedimentary Petrology*, **63**, 73-83.
- Mucci, A. (1986): Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowth precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 2255-2265.
- Neumann, A.C., Paull, C.K., Commeau, R.F., Commeau, J.A., Chanton, J., Martens, C.S., Trumbull, W., Showers, W.J. (1988): Abyssal seep site cementation: West Florida Escarpment. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **72**, 228.
- Neurauter, T.W. and Roberts, H.H. (1994): Three generations of mud volcanoes on the Louisiana continental slope. *Geo-Marine Letters*, **14**, 120-125.
- Nielsen, T.H. and Moore, G.W. (1979): Reconnaissance study of upper cretaceous to miocene stratigraphic units and sedimentary facies, Kodiak and adjoined islands. Alaska with a section on sedimentary petrology by G.R. Winkler: U.S. Geological Survey Professional Paper 1093, 34 Seiten.
- Ogawa, Y., Fujioka, K., Fujikura, K., and Iwabuchi, Y. (1996): En échelon patterns of Calyptogne colonies in the Japan trench. *Geology*, **24**, 807-810.
- Olu, K., Lance, S., Sibuet, M., Henry, P., Fiala-Medioni, A., and Dinert, A. (1997): Cold seep communities as indicators of fluid expulsion patterns through mud volcanoes seaward of the Barbados accretionary prism. *Deep-Sea Research I*, **44**, 811-847.
- O'Neil, J.R. and Epstein, S. (1966): Oxygen isotope fractionation in the system dolomite-calcite-carbon dioxide. *Science*, **152**, 198-201.
- O'Neil, J.R. (1968): Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water. *The Journal of Chemical Physics*, **72**, 3683-3684.
- O'Neil, J.R., Clayton, R.N., and Mayeda, T.K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *The Journal of Chemical Physics*, **51**, 5547-5558.
- Orange, D. and Maher, N. (1997): Geological and hydrological observations of ROPOS dives: EDGE Area. In: Suess, E. and Bohrmann, G. (eds.): Cruise Report SO110, GEOMAR-Report 59.
- Orpin, A.R. (1997): Dolomite chimneys as possible evidence of coastal fluid expulsion, uppermost Otago continental slope, southern New Zealand. *Marine Geology*, **138**, 51-67.
- Patterson, W.P., Smith, G.R., and Lohmann, K.C. (1993): Continental paleothermometry and seasonality using the isotopic composition of aragonite otoliths of freshwater fishes. In: Swart, P.K., Lohmann, K.C., McKenzie, J.A., and Savin, S. (eds.): *Climate Change in Continental Isotope Records*, Geophysical Monograph Ser. 78, American Geophysical Union, 191-202.
- Paull, C.K., Ussler, W. III and Dillon, W.P. (1991): Is the extent of glaciation limited by marine gas-hydrates? *Geophysical Research Letters*, **18**, 432-434.
- Paull, C.K., Chanton, J.P., Neumann, A.C., Coston, J.A., and Martens, C.S. (1992): Indicators of methane-derived carbonates and chemosynthetic organic carbon deposits: Examples from the Florida Escarpment. *Palaos*, **7**, 361-375.

- Paull, C.K., Ussler III, W., Borowski, W.S., and Spiess, F.N. (1995): Methane-rich plumes on the Carolina continental rise: Associated with gas hydrates. *Geology*, **23**, 89-92.
- Paull, C.K., Buelow, W.J., Ussler III, W., and Borowski, W.S. (1996): Increased continental-margin slumping frequency during sea-level lowstands above gas hydrate-bearing sediments. *Geology*, **24**, 143-146.
- Paull, C.K., Matsumoto, R., Wallace, P.J. et al. (1996): Proc. ODP, Init. Reports., 164: College Station, TX (Ocean Drilling Program).
- Paytan, A., Kastner, M., Martin, E.E., MacDougall, J.D., and Herbert, T. (1993): Marine barite as a monitor of seawater strontium isotope composition. *Nature*, **366**, 445-449.
- Piper, D.J.W., v. Huene, R., and Duncan, J.R. (1973): Late quaternary sedimentation in the active eastern Aleutian trench. *Geological Magazine*, **110**, 19-22.
- Pisciotta, K.A. and Mahoney, J.J. (1981): Isotopic survey of diagenetic carbonates, Deep Sea Drilling Project Leg 63. In: Orlofsky, S. (ed.), Initial Reports of Deep Sea Drilling Project 63, Texas A. & M. University, Ocean Drilling Program College Station, Texas, United States, 595-609.
- Putnis, A., Fernández-Díaz, L., and Prieto, M. (1992): Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> solid solution. *Nature*, **358**, 743-745.
- Rafter, T.A. and Mizutani, Y. (1967): Oxygen isotopic composition of sulphates. Part 2. Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulphates and the relationship to their environment and to their  $\delta^{34}\text{S}$  values. *New Zealand Journal of Science*, **10**, 816-840.
- Raiswell, R. (1982): Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *American Journal of Science*, **282**, 1244-1236.
- Raymo, M.E., Ruddiman, W.F., Froelich, P.N. (1988): Influence of late cenozoic mountain building on ocean geochemical cycles. *Geology*, **16**, 649-653.
- Reitner, J. (1993): Modern cryptic microbialite / metazoan facies from Lizard Island (Great Barrier Reef, Australia) Formation and Concepts. *Facies*, **29**, 3-40.
- Reitner, J., Gautret, P., Marin, F., and Neuweiler, F. (1995): Automicrites in a modern marine microbialite. Formation model via organic matrices (Lizard Island, Great Barrier Reef, Australia). *Bulletine de l'Institut océanographique, Monaco. Spécial 14/2*, 237-303.
- Reitner & Neuweiler (1995): Mud mounds: A polygenetic spectrum of fine-grained carbonate buildups. *Facies*, **32**, 1-69.
- Richter, F.M., Rowley, D.B., and DePaolo, D.J. (1992): Sr isotope evolution of seawater: The role of tectonics. *Earth and Planetary Science Letters*, **109**, 11-23.
- Ritger, S., Carson, B., and Suess, E. (1987): Methane-driven authigenic carbonates formed by subduction-induced pore-water expulsion along the Oregon/Washington margin. *Geological Society of America Bulletin*, **98**, 147-156.
- Roberts, H.H., Aharon, P., and Walsh, M.M. (1993): Cold-seep carbonates of the Louisiana continental slope-to-basin floor. In: Rezek, R. and Lavoie, D.L. (eds.): Carbonate Microfabrics - Frontiers in sedimentary geology. New York, Berlin, Heidelberg: Springer. 95 - 104.
- Romanek, C.S., Grossman, E.L., and Morse, J.W. (1992): Carbon isotopic fractionation in synthetic aragonite and calcite : Effects of temperature and precipitation rate. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **56**, 419-430.
- Rosenbaum, J. and Sheppard, S.M.F. (1986): An isotopic study of siderites, dolomites and ankerites at high temperatures. *Geochemica et Cosmochemica Acta*, **50**, 1147-1150.
- Royse, C.F., Jr., Wadell, J.S., and Peterson, L.E. (1971): X-ray determination of calcite-dolomite: An evaluation. *Journal of Sedimentary Petrology*, **41**, 483-488.
- Sahling, H. (1997): Untersuchungen an cold seep assoziierten Organismen im NE-Pazifik. Dissertation, Christian-Albrechts-Universität, Kiel.
- Sakai, H., Gamo, T., Kim, E-S., Tsutsumi, M., Tanaka, T., Ishibashi, J., Wakita, H., Yamano, M., Oomori T. (1990): Venting of carbon dioxide-rich fluid and hydrate formation in Mid-Okinawa trough Backarc Basin. *Science*, **248**, 1093-1095.
- Sakai, H., Gamo, T., Ogawa, Y., and Boulégué, J. (1992): Stable isotopic ratios and origins of the carbonates associated with cold seepage at the eastern Nankai Trough.-Earth and Planetary Science Letters, **109**, 391-404.
- Sample, J.C., Reid, M.R., Tobin, H.J., and Moore, J.C. (1993): Carbonate cements indicate channeled fluid flow along a zone of vertical faults at the deformation front of Cascadia accretionary wedge (northwest U.S. coast). *Geology*, **21**, 507-510.

- Sample, J.C. and Kopf, A. (1995): Isotope geochemistry of syntectonic carbonate cements and veins from the Oregon margin: Implications from the hydrogeologic evolution of the accretionary wedge. In: Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J., and Suess, E. (eds.) (1995): *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 137-147.
- Sample, J.C. and Reid, M.R. (1998): Contrasting hydrogeologic regimes along strike-slip and thrust faults in the Oregon convergent margin: Evidence from the chemistry of syntectonic carbonate cements and veins. *Bulletin of the Geological Society of America*, **110**, 48-59.
- Sassen, R. and MacDonald, I.R. (1994): Evidence of structure H hydrate, Gulf of Mexico continental slope. *Organic Geochemistry*, **22**, 1029-1032.
- Savard, M.M., Beauchamp, B., and Veizer, J. (1996): Significance of Aragonite Cements around Cretaceous Marine Methane Seeps. *Journal of Sedimentary Research*, **66**, 430-438.
- Schweller, W.J. and Kulm, L.D. (1978): Depositional patterns and channellized sedimentation in active eastern Pacific trenches. In: Stanley, D.J. and Kelling, G. Eds.: *Sedimentation in submarine canyons, fans and trenches*. Stroudsburg, Pennsylvania, Dowden, Hutchinson and Ross, 311-324.
- Sheppard, S.M.F. and Swarcz, H.P. (1970): Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between coexisting metamorphic calcite and dolomite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **26**, 161-198.
- Shipley, T.H., Houston, M.H., Buffler, R.T., Shaub, F.J., McMillen, K.J., Ladd, J.W., and Worzel, J.L. (1979): Seismic reflection evidence for the widespread occurrence of possible gas-hydrate horizons on continental slopes and rises. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **63**, 2204-2213.
- Shipley, T.H. and Didyk, B.M. (1982): Occurrence of methane hydrates offshore southern Mexico. In: Watkins, J.S., Moore, J.C. et al. (eds.), *Initial Reports, Deep Sea Drilling Project*. Washington, DC: US Government Printing Office 66: 547-555.
- Sibuet, M. and Olu, K. (1998): Biogeography, biodiversity and fluid dependence of deep-sea cold-seep communities at active and passive margins. *Deep-Sea Research II*, **45**, 517-567.
- Sloan E.D. (1990): *Clathrate hydrates of natural gases*. Marcel Dekker, Inc. New York, 641 pp.
- Sloan, E.D. (1998): Physical / chemical properties of gas hydrates and applications to world margin stability and climatic change. In: Henriot, J.-P. and Mienert, J. (eds.): *Gas hydrates, Relevance to world margin stability and climatic change*. Geological Society Special Publication, **137**, 31-50.
- Snively, P.D. Jr, MacLeod, N.S., and Wagner, H.C. (1968): Tholeiitic and alkalic basalts of the Eocene Siletz River volcanics, Oregon Coast Range. *American Journal of Science*, **266**, 454-481.
- Southgate, P.N. (1989): Relationship between cyclicity and stromatolite form in the late proterozoic Bitter Springs Formation, Australia. *Sedimentology*, **36**, 323-339.
- Spero, H.J., Bijma, J., Lea, D.W., and Bemis, B.E. (1997): Effect of seawater carbonate concentration on foraminiferal carbon and oxygen isotopes. *Nature*, **390**, 497-500.
- Suess, E. (1970): Interaction of organic compound with calcium carbonate-I. Association phenomena and geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **34**, 157-168.
- Suess, E. and Fütterer, D. (1972): Aragonite ooids: Experimental precipitation from seawater in the presence of humic acid. *Sedimentology*, **19**, 129-139.
- Suess, E. (1973): Interaction of organic compound with calcium carbonate-II. Organo-carbonate association in recent sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**, 2435-2447.
- Suess, E. (1982): Authigenic Barite in Varved Clays: Result of Marine Transgression over Freshwater Deposits and Associated Changes in Interstitial Water Chemistry. In: Fanning, K.A. and Manheim, F.T. (eds.): *The Dynamic Environment of the Ocean Floor*. Lexington Books, D.C. Heath and Company, Lexington, Massachusetts, 339-355.
- Suess, E., Carson, B., Ritger, S.D., Moore, J.C., Jones, M.L., Kulm, L.D., and Cochrane, G.R. (1985): Biological communities at vent sites along the subduction zone off Oregon. In: Jones, M.L. (ed.): *The hydrothermal vents of the eastern Pacific: An Overview*. Biol. Soc. Wash. Bull., **6**, 475-484.
- Suess, E. and Whiticar, M.J. (1989): Methane-derived CO<sub>2</sub> in pore fluids expelled from the Oregon subduction zone. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **71**, 119-136.
- Suess, E. (1994): FS SONNE Fahrtbericht SO97 Kodiak-Vent. GEOMAR Report Nr. 29.
- Suess, E. and Bohrmann, G. (1997): RV SONNE Cruise Report SO 110 SO-RO. GEOMAR Report Nr. 59.

- Suess, E., Bohrmann, G., Greinert, J., Linke, P., Lammers, S., Zuleger, E., Wallmann, K., Sahling, H., Dählmann, A., Rickert, D., and V. Mirbach, N. (1997): Methanhydratfund von FS SONNE vor der Westküste Nordamerikas. *Geowissenschaften*, **15**, 194-199.
- Suess, E., Linke, P., Bohrmann, G., Wallmann, K., v. Huene, R., Lammers, S. (1997 a): Fluidaustritte an kollidierenden Plattengrenzen. *Geowissenschaften*, **15**, 282-286.
- Suess, E., Bohrmann, G., v. Huene, R., Linke, P., Wallmann, K., Lammers, S., Sahling, H., Winckler, G., Lutz, R.A., and Orange, D. (1998): Fluid venting in the eastern Aleutian subduction zone. *Journal of Geophysical Research*, **103**, No. B2, 2597-2614.
- Suess, E., Bohrmann, G., Greinert, J., Wallmann, K., Winkler, G., Collier, R.W., Torres, M., and Trehu, A. (in preparation): Gas hydrate destabilization: A new mechanism for accelerated dewatering and enhanced benthic material turnover at the Cascadia accretionary margin.
- Sykes, L.R. (1971): Aftershock zones of great earthquakes, seismicity gaps, and earthquake prediction for Alaska and the Alaska-Aleutian arc. *Journal of Geophysical Research*, **76**, 8021-8041.
- Tabor, R.W. and Cady, W.M. (1978): The structure of the Olympic Mountains, Washington-Analysis of a subduction zone: U.S. Geological Survey Professional Papers **1033**, 38 p.
- Taira, A., Hill, I. Firth, J.U. et al. (1991): Site 808. Proc. ODP, Init. Reports., 131: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 71-269.
- Tamake, K. Pisciotto, K., Allan, J. et al. (1990): Site 796. Proc. ODP, Init. Reports., 127: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 247-322.
- Tarutani, T., Clayton, R.N., and Mayeda, T.K. (1969): The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotopic fractionation between calcium and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **33**, 987-996.
- Tennant, C.B. and Berger, R.W. (1957): X-ray determination of dolomite-calcite ratio of a carbonate rock. *The American Mineralogist*, **42**, 23-29.
- Terzi, C., Aharon P., Lucchi, F.R., and Vai, G.B. (1994): Petrography and stable isotope aspects of cold-vent activity imprinted on miocene-age "calcarei a Lucina" from Tuscan and Romagna Apennines, Italy. *Geo-Marine Letters*, **14**, 177-184.
- Thornburg, T.M. and Suess, E. (1990): Carbonate cementation of granular and fracture porosity: Implications for the cenozoic hydrogeologic development of the Peru continental margin. In: Suess, E., v. Huene, R. et al. (1990) (eds.), Proc. ODP, Sci. Results, 112: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 95-109.
- Torres, M.E., Bohrmann, G., Suess, E. (1996): Authigenic barites and fluxes of barium associated with fluid seeps in the Peru subduction zone. *Earth and Planetary Science Letters*, **144**, 469-481.
- Torres, M.E., Brumsack, H.J., Bohrmann, G., and Emeis, K.C. (1996 a): Barite fronts in continental sediments: A new look at barium remobilization in the zone of sulfate reduction and formation of heavy barites in authigenic fronts. *Chemical Geology*, **127**, 125-139.
- Tucholke, B.E., Bryan, G.M., and Ewing, J.I. (1977): Gas-hydrate horizons detected in seismic-profile data from the western North Atlantic. *The American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, **61**, 698-707.
- Uzdowski, E. (1982): Reactions and equilibria in the systems  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ( $0^\circ\text{-}50^\circ\text{C}$ ); A Review. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, **144**, 148-171.
- Uzdowski, E. and Hoefs, J. (1993): Oxygen isotope exchange between carbonic acid, bicarbonate, carbonate and water: A re-examination of the data of McCrea (1950) and an expression for the overall partitioning of oxygen isotopes between the carbonate species and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3815-3818.
- von Huene, R. and Kulm, L.D. (1973): Tectonic summary of Leg 18. In: Kulm, L.D. and v. Huene, R. (eds.), Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., **18**, 961-976.
- von Huene, R., Bruns, T.R., and Childs, J. (1986): Aleutian trench, Shumagin segment, seismic section 104, part I. In: v. Huene, R. (ed.): Seismic images of convergent margin tectonic structure: American Association of Petroleum Geologists Studies in Geology, **26**, 18-19.
- von Huene, R. (1989): Continental margins around the Gulf of Alaska. *The Geology of North America, N, The Eastern Pacific and Hawaii*; The Geological Society of America, 383-401.
- von Huene, R. (1989): Continental margins around the Gulf of Alaska.-*The Geology of North America, N./The Eastern Pacific and Hawaii*. The Geological Society of America, 383-401.



- von Huene, R. and Scholl, D.W. (1993): The return of sialic material to the mantle indicated by terrigenous material subducted at convergent margins. *Tectonophysics*, **219**, 163-175.
- von Huene, R., Kläschen, D., Gutscher, M., and Fröhn, J. (1998): Mass and fluid flux during accretion at the Alaska margin. *Bulletin of the Geological Society of America*, **110**, 468-482.
- von Rad, U., Rösch, H., Berner, U., Geyh, M., Marchig, V., and Schulz, H. (1996): Authigenic carbonates derived from oxidized methane vented from the Makran accretionary prism off Pakistan. *Marine Geology*, **136**, 55-77.
- Vrolijk, P., Chambers, S.R., Gieskes, J.M., and O'Neil, J.R. (1990): Stable isotope ratios of interstitial fluids from the northern Barbados accretionary prism, ODP Leg 110. In: Moore, J.C., Mascle, A. et al., *Proc. ODP, Sci. Results*, 110: College Station, TX (Ocean Drilling Program), 189-205.
- Wachter, E.A. and Hayes, J.M. (1985): Exchange of Oxygen Isotopes in Carbondioxid-Phosphoric Acid Systems. *Chemical Geology*, **52**, 365-374.
- Walker, G. and Burley, S. (1991): Luminescence petrography and spectroscopic studies of diagenetic minerals. in: Barker, C.E. and Kopp, O.C. (eds.): *Luminescence Microscopy: Quantitative and Qualitative Aspects*. SEPM Short Course 25, 83-96.
- Wallmann, K., Linke, P., Suess, E., Bohrmann, G., Sahlig, H., Dähmann, A., Lammers, S., Greinert, J., and v. Mirbach, N. (1997): Biogeochemical turnover and transport at cold vents of the Aleutian subduction zone. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 5209-5219.
- Walter, L.M. (1986): Relative efficiency of carbonate dissolution and precipitation during diagenesis: A progress report on the role of solution chemistry. In: Gautier, D.L. (ed.): *Role of organic matter in mineral diagenesis*. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Spec. Publ., **38**, 1-12.
- Wefer, G. and Berger, W.H. (1991): Isotope paleontology: Growth and composition of extant calcareous species. *Marine Geology*, **100**, 201-248.
- Westbrook, G.K., Carson, B., Musgrave, R.J., et al (1994): *Proc. ODP, Init. Repts.*, 146 (Pt.1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 55-125.
- Whiticar, M.J., Faber, E., and Schoell, M. (1986): Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO<sub>2</sub> reduction vs. acetate fermentation-Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **50**, 693-709.
- Whiticar, M.J. (1990): A geochemical perspective of natural gas and atmospheric methane. *Organic Geochemistry*, **16**, 531-547.
- Whiticar, M.J., Hovland, M., Kastner, M., Sample, J.C. (1995): Organic geochemistry of gases, fluids, and hydrates at the Cascadia accretionary margin. In: Carson, B., Westbrook, G.K., Musgrave, R.J., and Suess, E. (eds.) (1995): *Proc. ODP, Sci. Results*, 146 (Pt. 1): College Station, TX (Ocean Drilling Program), 385-397.
- Whiticar, M.J. (1996): Isotope tracking of microbial methane formation and oxidation. *Mitteilungen. Internationale Vereinigung für theoretische und angewandte Limnologie*, **25**, 39-54.
- Wolfe, J.A. (1981): A chronologic framework for cenozoic megafossil floras of northwestern North America and its relation to marine geochronology. In: Armentrout, J.M. (ed.): *Pacific Northwest Cenozoic biostratigraphy*. Geological Society of America Special Paper 184, 39-48.
- Yakushev, V.S. and Istomin, V.A. (1991): Gas hydrates self preservation effect. *Proc. IPC-91 Symposium*, Sapporo, Japan.
- Yanagisawa, F. and Sakai, H. (1983): Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentaoxide-silica glass mixture for preparation of sulfur dioxide in sulfur isotope ratio measurements. *Analytical Chemistry*, **55**, 985-987.
- Ye, S., Flüh, E.R., Kläschen, D., and von Huene, R. (1997): Crustal structure along the EDGE transect beneath the Kodiak shelf off Alaska derived from OBH seismic refraction data. *Geophysical Journal international*, **130**, 283-302.
- Zhang, Y., Lifang, J., Shuhai, X., and Yuzuo, L. (1993): Image analysis of stromatolite fabric using a spatial frequency power spectrum analysis system. *Journal of Geology*, **101**, 591-602.
- Zonenshayn, L.P., Murdma, I.O., Baranov, B.V., Kuznetsov, A.P., Kuzin, V.S., Kuz'mi, I., Avdeyko, G.P., Stunzhas, P.A., Lukashin, V.N., Barash, M.S., Valyashko, G.M., and Demina, L.L. (1988): An underwater gas resource in the Sea of Okhotsk west of Paramushir Island. *Oceanology*, **27**, 795-800.
- Zussman, J. (1996): Sulphates: Barite. In: Chang, L.L.Y. Howie, R.A., and Zussman, J. (eds.): *Non Silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides*. Essex: Longman Group Limited, 3-29.

## **Ein Dankeschön**

... geht vorweg erst mal an alle, die mir in irgendeiner Form, sei es auch nur sehr periphratisch, bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben. Nach guten Gepflogenheiten (und damit konträr zur Danksagung meiner Diplomarbeit, die nach diesem ersten Satz auch schon wieder zu Ende war) möchte ich Erwin Suess für die Vergabe dieser Arbeit danken und insbesondere für die sehr entgegenkommende Kooperation in der Endphase. Als nächstem muß ich natürlich Gerd danken, durch den ich erst ans GEOMAR gekommen bin - mit einer Wartezeit auf die Zusage von nicht einmal 24 h - und der mir stets mit Rat (manchmal mit konträrem) und insbesondere Tat zur Seite stand und immer noch steht. Weiter chronologisch vorgehend, käme nun Thomasolo, mein 'langjähriger' Mitstreiter in solchen Sachen wie Zimmerteilen, Computerfragen beantworten und gemeinsamen Nichtverstehen, wie dieses oder jenes wohl genau funktionieren könnte (oder Poster machen, englische Texte durchgucken ....). Ein, nein der wichtigste Meilenstein, an dem kein Doktorand der Abteilung Marine Umweltgeologie vorbeikommt, wenn er jemals ein Labor betreten möchte, ist natürlich Frau Do... , ist Betty, der ich auf diesem Wege sagen möchte: 'Wenn Du mal wieder Lust hast, schmale Augen zu bekommen, wende Dich vertrauensvoll an mich (ich geh' dann zentrifugieren oder ein paar Gummimöpsel mit KOH auskochen; vielleicht, ... aber nur vielleicht, höre ich Dir auch mal wieder nicht zu)'. Weiter käme dann Jutta, ohne die ich bestimmt verhungert wäre und die es wie keine andere versteht Kaffee zu kochen, von dem ich abends noch weiß, daß ich ihn morgens getrunken habe. An Gregor ein dolle (wie Du siehst, kann man dolle auch schreiben) dickes Dankeschön, da er nach Gerd, Erwin Suess und Christian Dullo der einzige (nicht ganz, aber dazu unten mehr) ist, der tieferen Einblick in meine Arbeit genommen hat und hoffentlich gerade auch noch nimmt. Außerdem kann ich mit ihm nahtlos in ein Dankeschön an die gesamte Abteilung der Marinen Umweltgeologie umlenken, von denen einige hier weder alphabetisch noch chronologisch, noch in irgendeiner anderen Reihenfolge, als sie mir gerade einfallen, namentlich erwähnt werden sollen: Heiko (für vieles), Stephan (für die wunderschöne Entgasungsanlage), Christine (für so manchen small talk), Klaus (für Wissen und auch Nicht-Wissen), Michael (... manche Sachen gehen halt schneller als man denkt), Eberhard (für die schönen Litorina-Fahrten und dafür, daß ich nun als Obertitrator für Sauerstoff fungieren darf), Marcus (der mich netterweise eine Woche vor Abgabe mit Neuigkeiten von der Biomarker-Front versorgt hat), Haeckelsche (auch für Wissen und umfangreiche und insbesondere zeitaufwendige Computerhilfen), Roger (auf den fast das gleiche zutrifft wie für Haeckelsche), Carmen (die meine Gefühlsausbrüche mit stoischer Ruhe über sich ergehen läßt), Robin (für schnelle Englisch-Korrekturen), Amelie (eigentlich für nichts spezielles) sowie Sibylle (die zwar den Rotstift schon entkappt hatte, dann aber aus Zeitgründen doch nicht mehr zu Werke schreiten konnte) und zu guter Letzt noch Peter und Olaf, bei denen man garantiert nicht vergißt, daß man Cigarillos ja auch anzünden kann.

Das GEOMAR grüßtechnisch mental verlassend, möchte ich noch meiner Mama und meinem Papa danken (je samt Anhang) für all das, was Eltern halt so machen, sowie Borchert et al., ohne die meine Fische - während meiner Abwesenheit in Kiel und Anwesenheit auf Schiffen - doch eher abgenommen hätten. Zudem noch einen Gruß an Petra, die auch am Wochenende bei diffizilen Problemen mit der Mikrosonde stets ein Ohr am Telefonhörer hatte, sowie an AvD, der das REM und meine Fragen dazu betreute. Analytische Unterstützung erhielt ich aus Bochum, Erlangen und Sehnde, allen dort Beteiligten ein kräftiges Dankeschön insbesondere für die Gelassenheit all meinen Sonderwünschen gegenüber. Besonderen Dank auch an Rudy Swennen aus Leuven für die nette Betreuung bei der CL-Mikroskopie und an Jörn aus Göttingen.

Am Schluß und damit wieder gemäß den Gepflogenheiten einer ordentlichen Danksagung möchte ich noch Carola eine ganz ganz dicke Danke sagen *für alles*, ebenso wie Öli, Fur.-Pu., der kl.-Mo.-Fla.-Fla. und vielen mehr. Darüber hinaus ist mir gerade in letzter Zeit Edna sehr ans Herz gewachsen, ... die mir eben sagte, daß sie eigentlich gar nicht erwähnt werden will, obwohl sie die letzte Korrekturinstanz vor dem großen Druck- und Bindefinale darstellt, na dann eben nicht.

Nochmal sei allen herzlich gedankt, heute, am 20.10.1998 um 00:50

p.s.: ... und Tina für den Beginn !!!



## I Probennahme und Methodik

Die Bildung sowie die chemische und isotopische Zusammensetzung authigener Minerale ist abhängig von physikochemischen Parametern wie Druck, Temperatur und den Konzentrationen und Ionen-Aktivitäts-Produkten der beteiligten anorganischen oder organischen Elemente und Verbindungen. Daneben sind es Milieubedingungen wie z.B. pH,  $p\text{CO}_2$  und Eh, die Einfluß auf die Geschwindigkeit und die thermodynamische Stabilität der Mineralausfällungen nehmen. Umgekehrt kann über die mineralogische und geochemische Analyse von authigenen Mineralpräzipitaten auf deren Bildungsbedingungen geschlossen werden. Dies ermöglicht Aussagen über die Herkunft der Fluide an Cold Vents und über das geochemische Environment zum Zeitpunkt der Präzipitation, wobei chemische Zonierungen auf eine Veränderung der Fluidzusammensetzung und / oder Milieubedingungen zurückgeführt werden können.

Ziel der petrologischen, mineralogischen und geochemischen Untersuchungen ist es daher, die authigenen Minerale und Gesteine makroskopisch, mikroskopisch und geochemisch zu charakterisieren. Zusammen mit geologischen Beobachtungen sowie der Zusammensetzung des Porenwassers kann dann auf die Herkunft der Fluide, die chemischen Bedingungen bei der Präzipitation und den Entstehungsmechanismus rückgeschlossen werden.

### I.1 Probennahme

Wichtigstes Gerät für die Probennahme während der Expeditionen mit FS SONNE (SO97, SO109 und SO110) war der TV-Greifer (TVG), ein mit einer Videoanlage bestückter, hydraulisch betriebener, zweiklappiger Backengreifer (SUESS, 1994; HERZIG et al., 1997; SUESS & BOHRMANN, 1997). Das Gerät kann eine ca. 1 x 1,7 m große Fläche am Meeresboden bis in eine Sedimenttiefe von ca. 70 cm beproben und liefert vor allem im Zentrum ein relativ ungestörtes Sedimentprofil. Durch das Einbringen separater Kernrohre (Subkerne) an Deck war es möglich eine tiefenabhängige Beprobung des Porenwassers und des Sedimentes durchzuführen. Im Arbeitsgebiet EDGE wurde als Referenzmaterial zusätzlich das Sediment aus einem Multicorer untersucht (MUC 72).

Während der Ausfahrt SO110 konnte im SHUMAGIN-Gebiet auch mit einem TV-Großkastengreifer Probenmaterial geborgen werden (TV-GKG 40). Die an Bord gebrachten Gesteine wurden aussortiert, mit Seewasser weitgehend von anhaftendem Sediment befreit und anschließend luftgetrocknet. Die Gas-hydrate des TV-Greifers 18 wurden direkt nach der Bergung in flüssigen Stickstoff gegeben und so aufbewahrt. Für die Suche, Beobachtung und Dokumentation von Cold Vents am Meeresboden wurde der mit einem Video- und Foto-System ausgestattete Beobachtungsschlitten **EXPLOS** (**EXPL**Oration **S**ystem) eingesetzt, der neben der Position potentieller Fluidaustrittstellen auch wichtige Erkenntnisse über das geologische und biologische Umfeld lieferte (SUESS et al., 1997a; SUESS et al., 1998). Während SO110 war es zusätzlich möglich, mit dem Tieftauch-Roboter **ROPOS** sowohl vor Oregon als auch im Aleuten-graben zu operieren und Vent-Gebiete gezielt aufzusuchen und zu beproben (SUESS & BOHRMANN, 1997, SUESS et al. 1997; BOHRMANN et al., 1997).



## I.2 Bathymetrische Karten

Als Grundlage für die gezeigten bathymetrischen Karten wurden fertig prozessierte Karten verwendet, deren Daten während der jeweiligen Ausfahrten erhoben worden sind (SUESS, 1994; HERZIG et al., 1997; SUESS & BOHRMANN, 1997).

## I.3 Röntgendiffraktometrische Charakterisierung der Mineralphasen (XRD)

Eine genaue mineralogische Bestimmung besonders der karbonatischen Neubildungen ist Grundvoraussetzung für eine sinnvolle Beurteilung der ehemaligen Bildungsbedingungen, insbesondere bei der Nutzung von  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  Isotopendaten. Wichtigstes Untersuchungsverfahren für die Mineralbestimmung ist dabei die Röntgendiffraktometrie, mit der über die Beugungserscheinungen von Röntgenstrahlen an den verschiedenen Gitternetzebenen der Kristalle (Bragg'sche Reflexion) Aussagen über die qualitative sowie semi-quantitative Zusammensetzung der Probe gemacht werden können. Hierfür stand eine Anlage der Firma Philips mit Probenwechsler und Steuereinheit (PW 1710), Goniometerarm (PW 1820) und Co-Röhre (PW 2236/20;  $\lambda \text{ CoK}_\alpha = 1,7903 \text{ \AA}$ ) zur Verfügung. Die Datenaufnahme und Weiterverarbeitung erfolgte über die Philips Software APD und das Shareware Programm MacDiff 3.1.2 von Dr. R. Petschick. Generell erfolgte die Analyse der Proben an nicht orientierten Pulverpräparaten. Hierzu wurde die Probe getrocknet, gemörsert und mit Korundpulver ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) als Internstandard im Verhältnis 5: 1 durch erneutes Mörsern mit Ethanol homogenisiert. Der (012) Korund-Reflex mit einem d-Wert von  $3,479 \text{ \AA}$  diente zur Korrektur der d-Werte des aufgezeichneten Diffraktogramms, was besonders für die semi-quantitativen  $\text{MgCO}_3$  Bestimmungen an den trigonalen Karbonatphasen und zur besseren Mineralidentifikation notwendig war. Die Grundlage für die qualitative Mineralauswertung bildete die JCPDS-Kartei. Der zu untersuchende Winkelbereich  $2\theta$  wurde der Fragestellung angepaßt und betrug bei ersten Übersichtsaufnahmen  $4^\circ - 70^\circ$ , für Karbonatmineral-Analysen  $20^\circ (25^\circ) - 60^\circ (40^\circ)$  und für die Charakterisierung der Tonminerale  $2^\circ - 40^\circ$ . Die Tonmineralfraktion  $< 2\mu\text{m}$  wurde hierfür als Texturpräparat nach der Pipettmethode präpariert (GREINERT, 1994). Die Aufnahme der Röntgendiffraktogramme erfolgte generell im *step scan* Modus mit Schrittweiten von  $0,01$  und  $0,02^\circ 2\theta$  und mit Zählzeiten zwischen 1 bis 4 Sekunden.

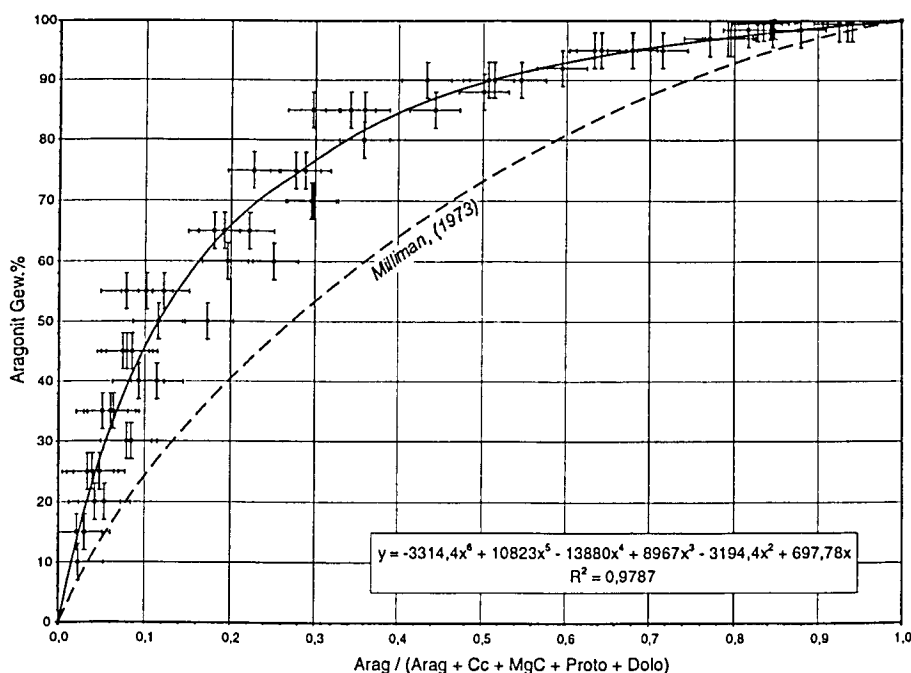
### *MgCO<sub>3</sub>-Bestimmung im Karbonatgitter*

In Anlehnung an GOLDSMITH et al. (1961) erfolgte die Ermittlung des  $\text{MgCO}_3$ -Gehaltes in den calcitischen Mineralphasen über die Lage des (104)-Reflexes. Die Bestimmung des  $\text{MgCO}_3$ -Gehaltes erfolgte durch die Bildung des Mittelwertes aus den Daten berechnet nach LEVOLD [(1996);  $\text{MgCO}_3 \text{ Mol\%} = \{3,035 - d\text{-Wert}(104)\} / 0,00293$ ], LUMSDEN [(1979);  $\text{MgCO}_3 \text{ Mol\%} = 100 - (333,33 d\text{-Wert}(104) - 911,99)$ ] und GOLDSMITH et al. [(1961);  $\text{MgCO}_3 \text{ Mol\%} = 100 - (343,1 d\text{-Wert}(104) - 941,1)$ ]. Ausgehend von einem maximalen Fehler bei der d-Wert Bestimmung des (104) Reflexes von  $\pm 0,04^\circ 2\theta$  ergibt sich eine Ungenauigkeit von  $\pm 0,003 \text{ \AA}$  für den d-Wert bei einem Winkelbereich um  $35^\circ 2\theta$ . Dies entspricht nach der Berechnung des  $\text{MgCO}_3$ -Gehaltes einem Fehler von  $\pm 1 \text{ Mol\%}$ . Nicht berücksichtigt werden konnte ein eventueller Fe- oder Mn-Einbau, der eine ähnliche Verkleinerung der d-Werte bewirkt wie die Einlagerung von Mg.

Die unterschiedlich diskutierte Grenze zwischen 4 und 8 Mol%  $\text{MgCO}_3$  (MILLIMAN, 1974; FLÜGEL, 1981; BURTON, 1993 u.a.) von Tief-Mg-Calcit (im weiteren auch als Calcit, Cc bezeichnet) und Hoch-Mg-Calcit (Mg-Calcit, MgC) wurde bei 8 Mol%  $\text{MgCO}_3$  gesetzt. Dies erfolgte aufgrund der Beobachtung, daß eine Vielzahl von Proben zwei deutlich getrennte Calcitphasen mit einem  $\text{MgCO}_3$ -Gehalt von bis zu 8 Mol% und von ca. 16 Mol% aufwiesen und es nicht sinnvoll erschien, zwischen Tief-Mg-Calcit und Hoch-Mg-Calcit bei 4 oder 5 Mol%  $\text{MgCO}_3$  zu unterscheiden. Zusätzlich konnte während der Untersuchungen eine Protodolomitphase (im weiteren auch Proto) identifiziert werden, bei der nachweislich kein Fe oder Mn eine Reduktion der Gitterabstände bewirkte. Die Obergrenze, bis zu der eine Benennung als Protodolomit erfolgt, wurde auf 40 Mol%  $\text{MgCO}_3$  festgelegt. Mineralphasen mit höheren  $\text{MgCO}_3$ -Gehalten werden unter Dolomit (im Weiteren auch Dolo) zusammengefaßt. Es wird jedoch versucht, bei der Beschreibung und Diskussion der Karbonatpräzipitationen möglichst eindeutig den Mineralbestand durch die Angabe des  $\text{MgCO}_3$ -Gehaltes darzustellen.

### *Semi-quantitative Analyse der Karbonatphasen*

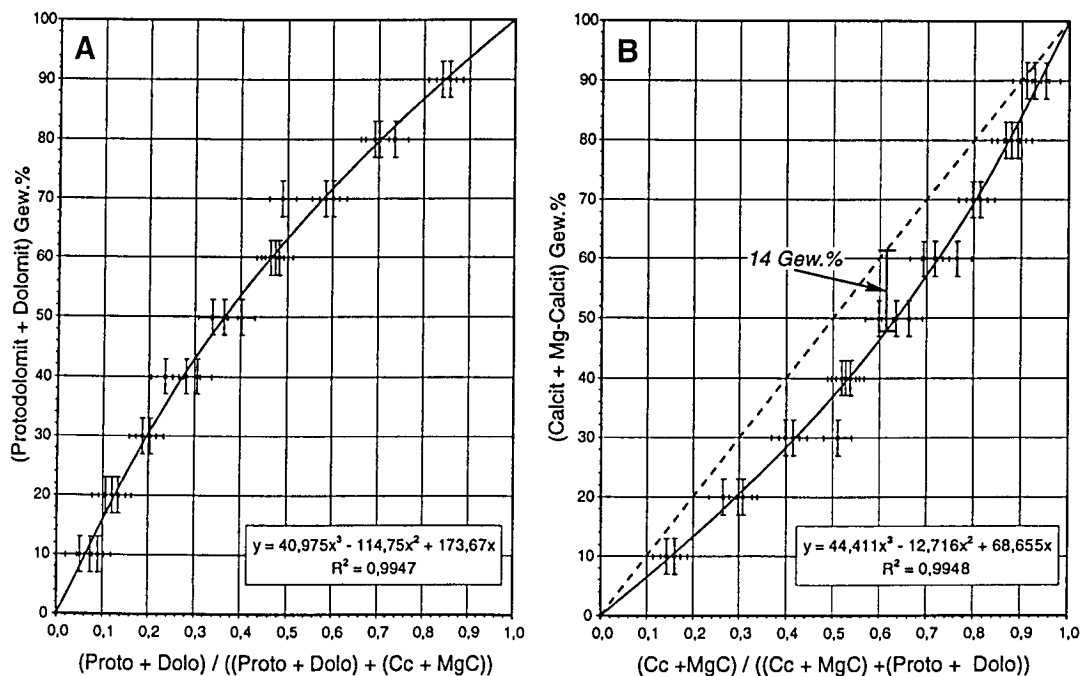
Bei röntgenographischen Bestimmungen ist es nur bedingt möglich, absolute Angaben über die Menge eines oder mehrerer Minerale zu machen. Die Reflexionsintensität (die Fläche eines Reflexes) ist neben der Menge des Mineralen im Gemisch abhängig von der Kristallinität, der Präparation und von chemischen Matrixeffekten. Daher wurden hier 'lediglich' die Verhältnisse der Karbonatminerale zueinander bestimmt. Die Ermittlung der semi-quantitativen Anteile der auftretenden Karbonatphasen wurde über die relativen Peakflächen-Intensitäten der (104)-Reflexe der trigonalen Calcit- / Dolomitphasen ( $3.035 \text{ \AA}$  /  $2.886 \text{ \AA}$ ) (TENNANT & BERGER, 1957; ROYSE et al., 1971) und des (111)-Reflexes von Aragonit ( $3.396 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Nach LUMSDEN (1979) ist die Bestimmung des Dolomitgehaltes unter anderem von der Korngröße der Probe abhängig, es wurde daher angestrebt, alle Standards und Proben bezüglich ihrer Verweildauer im Mörser gleich zu behandeln.



**Abb I.1:** Korrelation zwischen dem Gewichtsanteil von Aragonit und dem Flächenverhältnis des Reflexes von Aragonit (111) zur Gesamtfläche von Aragonit (111) und Calcit, Mg-Calcit, Dolomit (104).

Die hier angewandte Auswertungsmethode erfolgt in Anlehnung an MILLIMAN (1974) relativ zwischen den vorkommenden Karbonatmineralen. Hierzu wurden Eichstandards mit wechselnden Anteilen aus Aragonit (Arag), Dolomit (Dolo) und Calcit (Cc) angefertigt, jeweils dreimal präpariert und röntgendiffraktometrisch analysiert. Unter Berücksichtigung des Untergrundverlaufes wurden die Flächen der zur Quantifizierung herangezogenen Reflexe (104) und (111) mit der Philips-APD Software ausgewertet und Eichreihen sowie Kurvenregressionen erstellt (Abb I.1 und I.2).

Für die Bestimmung der Mg-Calcit- und Protodolomitphase wurden keine eigenen Standards in die Eichgemische eingebracht, da aus Abb. I.2 ein Unterschied im relativen Reflexionsvermögen der Endglieder Calcit und Dolomit bestimmt werden kann, der max. 14 Gew.% beträgt. Es ist davon auszugehen, daß ein Mg-Calcit im Verhältnis zu einem reinen Calcit, ebenso wie ein Protodolomit zu einem Dolomit, einen wesentlich kleineren Unterschied im chemisch bedingten relativen Reflexionsvermögen aufweist. Zur Quantifizierung wurden daher die Intensitäten der Calcit- und Mg-Calcitphasen ebenso wie die Protodolomit- und Dolomitphasen zunächst zusammengefaßt und die Verhältnisse von Aragonit zu Calcit/Mg-Calcit und Protodolomit/Dolomit anhand der Eichkurven in Abb. I.1 und I.2 ermittelt.



**Abb I.2:** Korrelation zwischen den Flächenanteilen von A: (Calcit + Mg-Calcit) sowie B: (Protodolomit + Dolomit) und den Flächenverhältnissen aller (104) Reflexe. In B wird der Unterschied im Reflexionsvermögen zwischen Calcit (gestrichelte Line) und Dolomit (Eichkurve = durchgezogene Linie) deutlich. Calcitische Phasen (Cc / Mg-C) zeigen aufgrund ihres besseren Reflexionsvermögens ein höheres Flächenverhältnis als es ihrem prozentualen Anteil in der Probe entspricht. Die maximale Abweichung beträgt dabei 14 Gew. %.

- Im ersten Schritt erfolgte dazu die Bestimmung des relativen Aragonitanteils aus dem in Abb. I.1 dargestellten Kurvenverlauf und dem angegebenen Polynom. Es ergibt sich der gewichtsbezogene, prozentuale Aragonit-Anteil.

- Da sich der Flächenzuwachs des (104)-Reflexes von Cc/MgC oder Proto/Dolo bei zunehmender Mineralmenge nicht linear ändert, wurden für die Aufteilung der nach der Quantifizierung des Aragonits verbleibenden Prozentanteile für Cc/MgC und Proto/Dolo die in Abb. I.2 dargestellten Diagramme verwendet.
- Abschließend kann das Verhältnis von Calcit zu Mg-Calcit sowie von Protodolomit zu Dolomit über das Verhältnis ihrer (104)-Flächen zueinander und der ermittelten Summen aus Abb. I.2 A und B angegeben werden.

Aus Mehrfachmessungen der Standardgemische kann ein Fehler von  $\pm 3 \%$  für die gewichtsbezogenen Mengenbestimmung der Karbonatphasen abgeschätzt werden. Eine genauere Angabe über den Fehler ist schwierig, da er sowohl von der Präparation der Proben sowie von der Kristallinität und dem Chemismus / Matrix der Probe abhängt. Der Fehler bei der Bestimmung einer natürlichen Probe liegt demnach höher, ist aber nach eigenen Einschätzungen kleiner als  $\pm 7 \%$ .

#### I.4 Mikroskopische Methoden

**Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen** an authigenen Präzipitaten ermöglichen morphologische Beobachtungen an den zum Teil recht kleinen Barytneubildungen aus TVG 66 und gibt Hinweise auf Phasenbeziehungen und Bildungsmechanismen bei der Kristallisation karbonatischer Phasen. Als Gerät stand hierzu das CamScan Rasterelektronenmikroskop (REM) am Forschungszentrum GEOMAR zur Verfügung, das durch ein angeschlossenes EDS-Spektrometer (EDAX) eine schnelle, qualitative und mit Einschränkungen auch quantitative chemische Analyse von Mineralen und Partikeln ermöglichte. Die Untersuchungen erfolgten sowohl über die sekundären (SEI) als auch über die rückgestreuten Elektronen (BEI). Für die Beobachtungen wurden Bruchstücke von Karbonatkrusten verwendet, die zum Teil mit 1 prozentiger Essigsäure angeätzt wurden, um Bakterien heraufzupräparieren. Sie wurden ebenso wie Streupräparate von Sedimentproben und Barytaggregaten auf Aluminiumträgern fixiert und mit Kohlenstoff bedampft. Die Beschleunigungsspannung während der Untersuchungen lag bei 5 - 20 kV mit einem Strahlstrom zwischen 1,5 und 2 mA.

Die **Licht- und Epifluoreszenzmikroskopie** an Dünnschliffen (25 und 60  $\mu\text{m}$  Dicke) von ausgewählten Handstücken gab weitere Auskünfte über das Gefüge und die Kristallisationsabfolge sowie Diageneseerscheinungen. Für die Untersuchungen wurde ein Fluoreszenzmikroskop (Zeiss, AXIOPHOT) verwendet, mit dem neben den üblichen Beobachtungen mit gekreuzten oder parallelen Nicols die Proben zusätzlich mit UV-Licht im Auflichtbetrieb untersucht werden konnten. Zyklisch aufgebaute organische Verbindungen werden hierdurch zur Fluoreszenz angeregt und sind je nach eingeschaltetem Filter durch gelbe bis rote oder grünliche Farben erkennbar (DRAVIS & YUREWICZ, 1985). Zur Differenzierung zwischen calcitischen und dolomitischen Mikritphasen wurden einige Schliffe nach ADAMS et al. (1986) mit Alizerin-Rot S und Kalium-Ferricyanid angefärbt.



Zusätzliche Informationen über Diagenese- und Kristallisationsabläufe sowie den strukturellen Aufbau der Karbonatkrusten können über die **Kathodoluminszenzmikroskopie (CL)** gewonnen werden (WALKER & BURLEY, 1991). An der Katholischen-Universität-Leuven (Belgien) sind hierzu Untersuchungen mit einer Kathodolumineszenz-Anlage Technosyn 8200 MK II, welche auf ein Nikon-Mikroskop mit FX-35DX Kameraaufsatz montiert war, durchgeführt worden. Es zeigte sich bei der Untersuchung der unabgedeckten und polierten Dünnschliffe, daß nur Proben aus dem SHUMAGIN Arbeitsgebiet in Alaska eine Lumineszenz zeigten und sich für diese Mikroskopiemethode eigneten. Die Beschleunigungsspannung lag bei 18 kV mit einem Strahlstrom von ca. 680 µA. Die Untersuchungen dienten hier hauptsächlich einer deutlicheren Darstellung des Lagenbaus der mikritisch zementierten Krusten von TVG 97.

**I.5 Elektronenmikrosonde-Analysen (EMS) an Baryt- und Karbonatpräzipitaten**

Zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Baryt- und Karbonatausfällungen konnte die Elektronenstrahl-Mikrosonde (CAMECA SX 50) des GEOMAR Forschungszentrums genutzt werden. Bei den Untersuchungen an Karbonatpräzipitaten wurden die Elemente Si, Ti, Al, P, S, Fe, Sr, Ca, Mg, Mn, Ba, O, K, Na analysiert. An Baryt-Aggregaten wurden die Elemente Al, P, S, Fe, Sr, Ca, Mg, Mn, Ba, Zn, Cu, O, Na bestimmt. Die Matrixkorrektur der gemessenen Intensitäten erfolgte über das geräteinterne ZAF-Korrekturprogramm der CamScan Bedienungssoftware. Reine Aragonite sowie die Standards für die Karbonatmessungen wurden speziell auf die Karbonatmatrix korrigiert. Bei mikritisch zementierten Karbonatproben war es schwierig, zufriedenstellende Gesamtsummen der Analysen zu erreichen, da für diese Matrix keine geeigneten Korrekturverfahren und Standards zur Verfügung standen. Messungen, die infolge von Porenräumen oder weit auseinander stehenden Barytnadeln sehr geringe Gesamtsummen aufwiesen, wurden für die weiteren Betrachtungen nur bedingt berücksichtigt und sind in den Graphiken besonders gekennzeichnet. Die Grenzwerte, bei denen chemische Analysen noch akzeptiert wurden, lagen bei 97 Gew.% für Karbonatproben und für Barytproben bei 80 Gew.%, da hier aufgrund der Nadelstruktur der Baryt-Aggregate häufig Gesamtsummen < 90 Gew.% gemessen wurden.

Zur **Kalibrierung** und zur Überprüfung der Gerätedrift und Richtigkeit der Messungen wurden vor, während und nach jedem Meßdurchgang die in Tab 1.1 aufgelisteten Standards gemessen und als Monitorprobe verwendet. Die Ergebnisse dieser Meßreihen mit ihren jeweiligen Standardabweichungen sind in Tab 1.2 zusammengefaßt.

**Tab. 1.1:** Standards und Monitorproben, die bei den Mikrosonden-Untersuchungen verwendet wurden.

Karbonat-Analysen:			
Element	Standard	Element	Standard
Mg, Ca	Dolomit (Monitor)	Na, Al, Si, S	Scapolit
Sr	Strontianit (Monitor)	P	Si-F-Apatit
Fe, Mn	Siderit	Ti, Ba	Benetait
Ca, O	Calcit		

Tab. 1.1: Fortsetzung.

Baryt-Analysen:			
Ba, S	Baryt (Monitor)	Na	Plagioklas
Sr	Coelestin (Monitor)	Mn	Ilmenit
Mg, Ca, Fe, Al	jdf-d2 (MORB-Glas)	Zn	Willimanit
P	Si-F-Apatit	Cu	Chalkopyrit

Als *Präparate* wurden Dünnschliffe oder in Harz (Buehler Resin) eingegossene Baryt-Aggregate verwendet. Vor der Messungen wurden die zu analysierenden Flächen poliert (abschließende Feinpolitur mit Aluminiumoxid 0,05  $\mu\text{m}$ , Fa. Buehler) und anschließend mit einer 10 bis 20 nm dicken Kohlenstoffschicht bedampft. Bei der Mikrosondenanalyse resultiert der Beschuß mit Elektronen in einer mechanischen und thermischen Beanspruchung der Probe, die zu Diffusionsprozessen besonders der leichten Elemente wie Na, O und C führen kann. Die Meßbedingungen wurden daher so gewählt, daß die zu erwartende Temperaturerhöhung keine thermische Beeinträchtigung der Probe bewirken sollte (Anregungsenergie = 15 kV; Strahlstrom = 10 nA; Strahldurchmesser im Rastermodus bei 25.000 facher Vergrößerung  $\cong 4,5 \times 3 \mu\text{m}$  Meßfläche; Zählzeit = Peak 20 bis 60 sec, Untergrund je 10 sec).

Tab. 1.2: Gegenüberstellung der Elementbestimmung der Standard-Sollwerte und der vor und nach jedem Meßdurchgang vorgenommenen Monitormessungen.

Karbonat-Messungen: Gew.%				
	Dolomit USNM 10057	Dolomit diese Arbeit (n=53)	Strontianit NMNH R10065	Strontianit diese Arbeit (n=33)
CaCO <sub>3</sub>	54,54	54,32 $\pm$ 0.38	3,4	3,42 $\pm$ 0.23
MgCO <sub>3</sub>	46,1	45,85 $\pm$ 0.59	-	-
SrCO <sub>3</sub>	-	-	96,41	95,99 $\pm$ 0.54
Baryt-Messungen: Gew.%				
	Baryt P&H Developments	Baryt diese Arbeit (n=42)	Coelestin P&H Developments	Coelestin diese Arbeit (n=26)
Ba	58,84	58,76 $\pm$ 0.42	-	-
O	27,42	27,44 $\pm$ 0.37	34,85	34,52 $\pm$ 0.46
Sr	-	-	47,70	47,47 $\pm$ 0.23
S	13,74	13,85 $\pm$ 0.17	17,45	17,54 $\pm$ 0.29

Die einzelnen Meßpunkte lagen zum Großteil entlang von Profilen, die mehr oder weniger senkrecht zu Zonierungsstrukturen oder zur Oberfläche der Karbonatkrusten verliefen. Der Abstand benachbarter Analysenpunkt betrug dabei zwischen 14 und 2  $\mu\text{m}$ .

## I.6 Isotopenuntersuchungen

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta\text{D}$  und  $\delta^{34}\text{S}$  Isotopen sowie der Sr-Isotopenverhältnisse wurden in Zusammenarbeit mit anderen Laboren durchgeführt. Als Analysen-Partner kooperierten das Geologisch-Paläontologische-Institut in Erlangen für  $\delta^{13}\text{C}$ - und  $\delta^{18}\text{O}$ -Untersuchungen an Karbonaten, die GCA in Sehnde für  $\delta^{18}\text{O}$  und  $\delta\text{D}$ -Bestimmungen am Poren- / Hydratwasser und  $\delta^{13}\text{C}$  am CH<sub>4</sub>-Gas sowie das Geologische Institut der Ruhr-Universität Bochum für  $\delta^{34}\text{S}$ ,

$\delta^{18}\text{O}$ - und  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Analysen an Baryten und an Pyrit. Am Kieler Leibniz Labor für Altersbestimmungen wurden  $^{14}\text{C}$ -Datierungen über AMS Analyse durchgeführt. Alle Isotopenwerte sind in der üblichen  $\delta$ -Notation aufgeführt und relativ zu PDB, SMOW oder CDT angegeben (Kap. 3.1.2).

#### **$\delta^{13}\text{C}$ - und $\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung am Karbonat**

Die Umsetzung des Karbonats zu  $\text{CO}_2$  zur  $^{13}\text{C}$ - und  $^{18}\text{O}$ -Bestimmung erfolgte mit 100 %iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (WACHTER & HAYES, 1985) bei  $75^\circ\text{C}$  in einer online-Präparationslinie (Carbo-Kiel), angeschlossen an ein *Finnigan* MAT 252 Massenspektrometer. Da eine Berücksichtigung der unterschiedlichen Fraktionierungsfaktoren von Dolomit und Calcit bei der Aufbereitung aufgrund der oft als Mineralgemisch vorliegenden Proben nicht möglich war, wurden alle Analysen mit der für Calcit gültigen Fraktionierung bestimmt. Dieser zusätzliche methodische Effekt bewirkt, daß die  $\delta^{18}\text{O}$ -Werte dolomitischer Proben grundsätzlich größer (schwerer) sind als Isotopenwerte aragonitischer oder calcitischer Proben. Bei reinen Dolomitproben und der hier verwendeten Aufbereitung kann dies durch Abzug von 1,63 ‰ korrigiert werden (nach ROSENBAUM & SHEPPARD, 1986).

#### **$\delta^{18}\text{O}$ - und $\delta\text{D}$ -Bestimmung am Poren- und Gashydratwasser**

Zur Bestimmung des  $\delta^{18}\text{O}$ -Wertes wurden ca. 5ml der Probe mit  $\text{CO}_2$  bekannter isotopischer Zusammensetzung überschichtet. Nach Einstellung des isotopischen Gleichgewichtes zwischen der Gas- und der Wasserphase (wenige Stunden) wurde das  $\text{CO}_2$  massenspektrometrisch analysiert (*Finnigan* MAT 251). Die Bestimmung des  $\delta\text{D}$ -Wertes erfolgte über die Analyse des reduzierten Wassers zu Wasserstoffgas. Katalysiert wurde diese Reaktion durch Zn-Granulat (4h bei  $430^\circ\text{C}$ ) nach MOSER & STICHLER (1971).

#### **$\delta^{34}\text{S}$ -Bestimmung an Baryt- und Pyritproben**

Für die Umsetzung des Sulfates zu  $\text{SO}_2$  wurden die Proben analysenfein gemahlen und mit  $\text{V}_2\text{O}_5$  und  $\text{SiO}_2$  im Verhältnis 10: 100: 100 homogen vermischt. Die thermische Zersetzung des  $\text{BaSO}_4$  und die Reaktion zu  $\text{SO}_2$  erfolgte bei  $1200^\circ\text{C}$  über 15 Minuten im online-Verfahren. Das entstehende  $\text{SO}_2$ -Gas wurde durch unterschiedliche Kühlgemische von Fremdgasen gereinigt und anschließend in Röhrchen eingefroren (YANAGISAWA & SAKAI, 1983). Die Bestimmung der Isotopenverhältnisse erfolgte an einem *Finnigan* MAT 251 Massenspektrometer mit einer externen Reproduzierbarkeit von  $\pm 0.3$  ‰. Die Oxidation des Pyrits zu  $\text{SO}_2$  erfolgte nach Zugabe von  $\text{V}_2\text{O}_5$  bei  $1100^\circ\text{C}$  für 5 Minuten. Das entstehende  $\text{SO}_2$ -Gas wurde analog zu den massenspektrometrischen Bestimmungen der Baryte aufbereitet und analysiert.

#### **$\delta^{18}\text{O}$ -Bestimmung am Sulfat der Barytproben**

Um den Sauerstoff des Baryt-Sulfates in  $\text{CO}_2$  umzusetzen, wurden 10 - 15 mg Probe mit der gleichen Menge Graphit im Mörser gemischt und in Platintiegeln schrittweise bis  $1100^\circ\text{C}$  aufgeheizt. Das entweichende  $\text{CO}_2$  wurde in einer  $\text{N}_2$ -Kühlfalle aufgefangen und an einem *Finnigan* MAT 251 analysiert.

#### **$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ -Bestimmung an Karbonat- und Barytproben**

Die Karbonatproben wurden für die Sr-Isotopenuntersuchungen in PFA-Bechern mit 1 - 2 ml 2,5 N HCl bei Raumtemperatur oder mit einer gleichen Menge 1,0 N  $\text{CH}_3\text{COOH}$  für 2 h aufgeschossen. Die

Lösung des Baryts erfolgte ebenfalls mit 1 - 2 ml 2,5 N HCl bei 150°C. Die Abtrennung des Strontiums geschah auf Quarzkolonnen mittels eines Ionenaustauscherharzes (Typ AG50Wx8 mesh 200-400, BioRad) wobei 2,5 N HCl zum Herunterlösen verwendet wurde. Die bei 120 - 150 °C eingedampften Aufschlußlösungen wurden mit einer Emitterlösung nach BIRCK (1986) aufgenommen und auf das Re-Bändchen der Einzelfilamente geladen. Die Messungen wurden mit einem Thermoionenmassenspektrometer *Finnigan MAT 262* durchgeführt. Mit  $\Delta^{87}\text{Sr}$  ppm ist die Differenz zwischen dem heutigen Sr-Verhältnis im Meerwasser von 0,709175 (PAYTAN, 1993) und der Probe angegeben.

### I.7 Gashydratanalysen und Handhabung

Das an der Station TVG 18 vor Oregon geborgene Gashydrat wurde an Deck sofort in flüssigen Stickstoff überführt und so gelagert. Selbst nach 1,5 Jahren Lagerungszeit sind immer noch erhebliche Mengen Gas im Hydrat gebunden. Dies zeigt, daß eine Aufbewahrung in flüssigem Stickstoff auch über längere Zeit möglich ist, zumal die Zersetzung von Gashydrat bei Temperaturen unter 0°C infolge eines sich bildenden Eisüberzuges stark verlangsamt werden kann (YAKUSHEV & ISTOMIN, 1991). Dennoch war beim Öffnen der Kryogeße ein H<sub>2</sub>S-Geruch zu bemerken, was eine langsame Zersetzung vermuten läßt. Eine Aufbewahrung sowohl bei niedrigen Temperaturen als auch unter höherem Druck (z.B. 20 - 30 bar) ist natürlich vorzuziehen, war aber aufgrund fehlender Druckbehälter nicht möglich und scheint für große Handstücke auch schlechter praktikabel.

Für die makroskopischen Untersuchungen des Gashydrat- und Sedimentgefüges wurden im Eislabor (-23°C) des Alfred-Wegener-Instituts in Bremerhaven Handstücke mit einer Bandsäge zersägt und für Dünnschnitte mit einem Microtom weiter bearbeitet. Unter dem Mikroskop konnten an Dünnschnitten kleine Eiskristalle als Niederschlag der Raumluft beobachtet werden, die vermutlich durch eine langsame Entgasung und Sublimation plötzliche Bewegungen durchführten. Es bleibt festzuhalten, daß Gefügeuntersuchungen bei -23°C sehr gut durchzuführen sind, daß aber eine längere Aufbewahrung bei diesen Temperaturen zu einer langsamen Entgasung führt, wobei das Gefüge durch die Umkristallisation zu Eis erhalten bleibt. Zur Analyse der Gaszusammensetzung wurde eine evakuierbare Entgasungslinie konstruiert, in die reine Gashydratbrocken (mit dem Hammer zerschlagen) ohne anhaftendes Sediment eingebracht wurden. Das verbleibende Hydratwasser wurde für Isotopenuntersuchungen und zur Bestimmung des Salzgehaltes verwendet, um auf einen eventuellen Porenwasseranteil schließen zu können.

### I.8 Chemische Analysen an Porenwasser, Sediment und Karbonatpräzipitaten

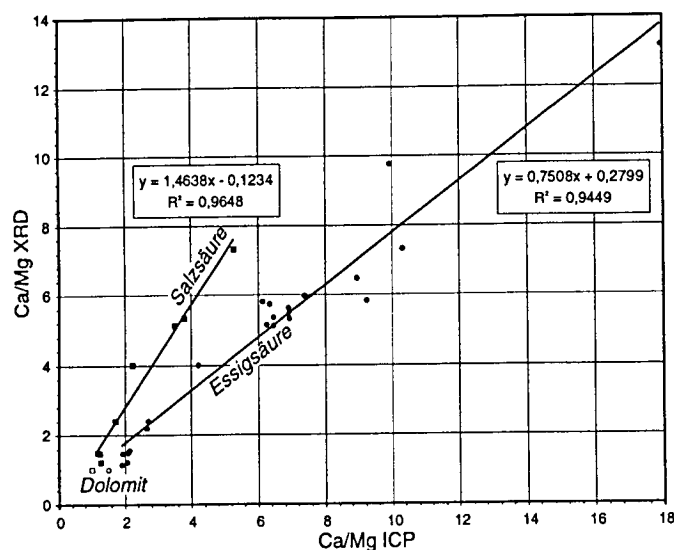
Für die Gewinnung des *Porenwassers* der Stationen TVG 66 und MUC 72 (EDGE) und der TV-Greifer Stationen im CASCADIA Arbeitsgebiet wurden Sedimentscheiben bekannter Tiefe aus Subkernen bei 3°C mit 3 atm ausgepreßt. Gelöstes Sulfid (HS<sup>-</sup>) wurde direkt an Bord photometrisch bestimmt (GRASHOFF et al., 1983), parallel erfolgte die Titration von Ca<sup>2+</sup> und Mg<sup>2+</sup> (GIESKES et al., 1991). Die Analyse von Ba im Porenwasser erfolgte am GEOMAR Forschungszentrum mittels Graphitrohr-AAS (Perkin-Elmer GF-AAS 4100ZL). Die Konzentration an gelöstem Sulfat wurde ionenchromatographisch gemessen.



Der **Karbonatgehalt** von Sedimenten und Präzipitaten wurde über die Differenz zwischen Gesamtkohlenstoff und organischem Kohlenstoff (Lösen des Karbonates durch mehrmalige Zugabe von HCl) bestimmt (Elementar-Analyser Carlo-Erba NA-1500) und in  $\text{CaCO}_3$ -äquivalente Gew.% umgerechnet. Ba wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Philips X'Unique) bestimmt (TVG 66 und MUC 72).

### Ca, Mg, Fe, Mn und Sr Bestimmung an Karbonatpräzipitaten

Um einen röntgenographisch nicht nachweisbaren Fe- oder Mn-Anteil in den Karbonaten des Oregon Akkretionskeiles mit Sicherheit auszuschließen, wurden 24 Proben verschiedener Stationen ausgewählt, die aufgrund ihrer XRD-Spektren Fe/Mn-Mischkarbonate enthalten könnten. Zusätzlich wurde der für die XRD-Eichreihen verwendete Dolomit, und eine Probe von MUC 72 (28-31cm) aus dem EDGE-Gebiet als Referenz für eine mögliche Freisetzung von Fe und Mn aus Tonmineralen, aufbereitet. 4 Proben von Krusten aus dem SHUMAGIN-Gebiet (TVG 97) wurden ebenfalls aufgeschlossen und auf ihren Ca, Mg, Fe, Mn und Sr Gehalt untersucht.



**Abb. I.3:** Die Korrelation der Ca/Mg-Verhältnisse der Essigsäure- und Salzsäure-aufschlüsse mit röntgenographisch bestimmten Daten zeigt zwei unterschiedliche Steigungen, was auf einer Freisetzung von Mg aus Tonmineralen beruht. Offenen Symbole entsprechen dem Referenz-Dolomit.

Der hier durchgeführte Essigsäureaufschluß löst keine Tonminerale an, ist aber auch nicht in der Lage, zufriedenstellend das gesamte Karbonat zu lösen. Eine längere ( $\approx 1$  Woche) und wiederholte Behandlung mit Essigsäure ( $\approx 6 - 10$  mal) sowie die Vermeidung eines Acetatrückstandes durch eine zeitlich länger zu gestaltende Aufnahme der gelösten Ione mit dest. Wasser (eventuell Ultraschallbad und erwärmen) sollten zufriedenstellende Ergebnisse bringen. Das primäre Ziel, der Ausschluß einer eventuell vorhandenen Mn/Fe-Mischkarbonatphase in den Karbonaten der CASCADIA Subduktionszone, wurde mit dieser Analytik jedoch erreicht. Selbst unter der Annahme, daß bei den Salzsäure-Aufschlüssen das gesamte Fe oder Mn einer Karbonatphase entstammt, liegt der molare Anteil von  $\text{FeCO}_3$  und  $\text{MnCO}_3$  zwischen maximal 4,13 und 0,02 % und kann damit vernachlässigt werden.

Zur vorsichtigen Lösung der Karbonatminerale in einer Matrix aus zumeist tonigem Detritus wurden ca. 120 mg der gemörserten Proben vor der eigentlichen Lösung dreimal mit dest. Wasser gespült (zentrifugiert und abdekantiert), anschließend bei ca. 50°C im Sandbad ebenfalls dreimal mit ca. 10 ml 1 N Essigsäure versetzt und die Lösung jeweils vollständig eingedampft. Die gelösten Ionen wurden an-

schließend in 25 ml dest. Wasser aufgenommen und mit 25 µl konz. HNO<sub>3</sub> angesäuert. Röntgenographische Analysen des getrockneten Rückstandes ergaben keinen Hinweis auf nicht aufgelöstes Karbonat. Allerdings zeigte die Berechnung des Ca/Mg-Verhältnisses aus den Analysewerten, daß die Aufschlußlösung des Dolomitstandards (Ca/Mg<sub>soll</sub> = 1) relativ zu wenig Ca enthielt (Ca/Mg = 1,51). Hier wurde neben einer verbliebenen Dolomitrestphase auch Ca-Acetathydrat im Röntgendiffraktogramm nachgewiesen, das sich bei der Reaktion von gelösten Ca-Ionen mit der Essigsäure gebildet hatte und sich bei der anschließenden Aufnahme der gelösten Ionen in 25 ml dest. Wasser nicht wieder vollständig löste. Dies sollte ein kleineres Ca/Mg-Verhältnis bewirken, was aber vermutlich durch eine bevorzugte Lösung der Ca-Teilphase des Dolomits überdeckt wird. Zur Überprüfung der Aufschlußgüte wurden daher 8 Proben sowie der Dolomit-Standard und der Referenz-Ton zweimal mit ca. 7 ml 1,7 N HCl versetzt und jedesmal eingedampft. Anschließend wurden sie erneut mit ca. 7 ml 1,7 N HCl versetzt und für 1h auf der Heizplatte gekocht (HEINRICHS & HERRMANN, 1990). Dieser Aufschluß löst neben allen Karbonaten auch Tonminerale, insbesondere Chlorite (MOOR & REYNOLDS, 1989), was sich durch hohe Fe-, Mg- und Al-Konzentrationen des Referenztones und einer gleichzeitige Erhöhung des Al- und Fe-Anteils bei den Proben bestätigte (Tab. 1.3).

Tab. 1.3: ICP-Analysen der mit Essigsäure und Salzsäure aufbereitet Karbonate aus SHUMAGIN und CASCADIA (n.n.: nicht nachweisbar; n.b. nicht bestimmt).

Station	Name	Probe	Essigsäure						Salzsäure						Essigsäure			Salzsäure			XRF
			Fe µmol	Mn µmol	Mg µmol	Ca µmol	Sr µmol	Al µmol	Fe µmol	Mn µmol	Mg µmol	Ca µmol	Sr µmol	Al µmol	Ca/Mg Mol	Ca/Mg Mol	Ca/Mg Mol				
CASCADIA																					
TVG 9-1	A	ges	n.n.	0,22	5415	34832	34	n.n.								8,41		5,17			
	B	ges	n.n.	0,25	4674	34433	35	n.n.								7,17		5,08			
	C	ges	n.n.	0,31	4978	30491	31	n.n.								6,12		5,01			
TVG 11-1	T	Klast	0,07	0,46	5168	33285	48	n.n.	594	8,7	9545	33285	86	1302	6,44	1,49	1,15				
	T	Sediment	n.n.	0,96	5127	35481	37	n.n.	587	9,6	9181	35511	117	5076	6,92	1,79	1,16				
TVG 36-1	E	Mitte	n.n.	0,64	4361	38974	31	n.n.							8,94		6,49				
	E	Rand	0,23	1,46	4970	34433	30	n.n.							6,93		5,51				
	K	ges	n.n.	0,16	11438	30840	28	n.n.	449	8,6	18350	31239	175	6472	2,70	1,70	2,41				
	M	Matrix	n.n.	3,24	930	38275	406	n.n.							41,16		105,18				
	M	Klast	0,02	1,06	5308	33135	42	n.n.							6,24		5,17				
TVG 36-2	D	ges	n.n.	1,44	13907	26598	27	n.n.	467	10,2	23863	29992	170	6303	1,91	1,24	1,89				
	E	ges	n.n.	1,13	3588	36978	74	n.n.	564	9,8	7299	38525			10,31	5,28	7,11				
	N	Intraklast	n.n.	1,15	13413	27596	24	n.n.	530	8,2	18762	23754	205	7614	2,06	1,27	1,23				
	B	braune Oberfläche	110,84	44,41	12672	12326	219	n.n.							0,97		6,6				
TVG 36-4	J	ges	n.n.	0,60	9710	25750	19	n.n.							2,65		2,72				
	T	ges	n.n.	0,11	4007	37028	36	n.n.							9,24		5,84				
TVG 36-5	A	außen hell	0,11	0,22	12096	25750	19	n.n.							2,13		1,47				
	A	zentral	n.n.	0,62	13001	24752	18	n.n.							1,90		1,17				
TVG 41-1	E	Matrix	n.n.	6,43	2131	38225	14	n.n.							17,94		13,18				
TVG 41-1	A	ges	n.n.	0,33	3645	36130	247	n.n.							9,71		6,57				
TVG 110	A	gelber Außenbereich	0,04	2,62	9957	20710	16	n.n.	1803	10,1	17198	19961	201	7445	2,08	1,16	1,50				
	A	grauer Innenbereich	0,02	0,24	6813	28644	17	n.n.	765	10,2	13742	30191	172	6187	4,20	2,21	4,03				
TVG 115	115	ges	n.n.	1,66	4641	31988	21	n.n.							6,89		5,64				
TVG 119	AG	ges	n.n.	0,33	4592	29093	32	n.n.							6,34		5,15				
	F	Klast	n.n.	1,75	253	41270	525	n.n.							163,16		Mg n.n.				
SHUMAGIN																					
TVG 97	A		33,48	18,17	2321	41669	19	n.b.							17,96		12,8				
	D4		34,02	17,13	2493	38874	107	n.b.							15,59		12,1				
	SD7	sehr dünn 7 cm	32,95	13,09	2493	37627	n.b.	n.b.							15,90		12,1				
	C		40,11	15,54	2584	37178	90	n.b.							16,19		12,8				
Referenz	Dolomit		0,72	44,05	13660	20610	6	n.n.	415	31,1	25262	25500	267	9998	1,51	1,01	1,00				
Referenz	Ton	MUC 72 (28 - 31 cm)		10,54	222		n.n.	n.n.	3062	39,1	4921	649	292	10829	n.n.	0,13					

Das Ca/Mg-Verhältnis von 1,01 beim HCl Aufschluß des Dolomits belegt dagegen eine vollständige Lösung auch der Mg-Phase. Die geringere Steigung der mit Essigsäure behandelten Proben zeigt, daß Mg im Verhältnis zu Ca weniger gelöst wurde, was auf die bessere Löslichkeit der Ca-Karbonatphase zurückzuführen ist. Andererseits belegen die hohen Mg Konzentrationen des Referenztones, daß Tonminerale eine potentielle Mg-Quelle sind, deren Lösung ein zu geringes Ca/Mg-Verhältnis herbeiführen kann. Festzustellen bleibt, daß ein HCl-Aufschluß alle Karbonatphasen löst, aber in einer tonigen Sedimentmatrix erhebliche Mengen an Mg, Al aber auch Fe, Mn und Sr freigesetzt werden.

Positionsliste der bearbeiteten Stationen						
Datum	Station	Gebiet	Breite °N	Länge °W	Wassertiefe (m)	Beschreibung der Proben
<b>SO 97</b>						
10.08.1994	TVG 66	EDGE	57°26.264'	148°00.012'	4982	Barytpräzipitate und feinverteilter Mg-Clacit
12.08.1994	MUC 72	EDGE	57°27.680'	148°00.870'	4744	Referenzstation zu TVG 66
18.08.1994	TVG 97	SHUMAGIN	54°17.980'	157°11.710'	4861	Methan beeinflusste Karbonatkrusten
<b>SO 109/1</b>						
01.06.1996	TVG 36-1	CASCADIA	44°40.495'	125°07.268'	668	Karbonatische Blöcke, Slabs und Intraklastbreccien
01.06.1996	TVG 36-2	CASCADIA	44°40.433'	125°07.382'	675	Karbonatische Breccie und Slabs
01.06.1996	TVG 36-4	CASCADIA	44°40.443'	125°07.368'	668	Karbonatische Blöcke, Slabs und Tonclastbreccien
01.06.1996	TVG 36-5	CASCADIA	44°40.478'	125°07.374'	686	Karbonatische Blöcke und Intraclastbreccien
02.06.1996	TVG 41	CASCADIA	44°40.207'	125°03.396'	940	Karbonatische Intraclastbreccien und Bioturbationsspuren
02.06.1996	TVG 43-1	CASCADIA	44°40.195'	125°06.538'	637	Karbonatische Intraclastbreccien
02.06.1996	TVG 43-2	CASCADIA	44°40.213'	125°06.505'	705	Karbonat Blöcke und Slabs
03.06.1996	TVG 45-2	CASCADIA	44°40.174'	125°05.852'	599	Karbonat Blöcke und Slabs
<b>SO 109/2</b>						
23.06.1996	TVG 110	CASCADIA	44°40.225'	125°05.841'	602	Karbonat Blöcke und Slabs
23.06.1996	TVG 115	CASCADIA	44°40.293'	125°06.296'	618	Bioturbationsspuren
24.06.1996	TVG 119	CASCADIA	44°40.146'	125°06.685'	625	Intraklast Breccien
<b>SO 110/1a</b>						
11.07.1996	EXPLOS 5	CASCADIA	44°40,072 44°40,227	125°05,426 125°07,823	820 790	E - W Track über den nördlichen Gipfel des Hydrate Ridge
12.07.1996	TVG 9	CASCADIA	44°40.167'	125°05.873'	596	Blöcke, Slabs und Bioturbationsspuren
12.07.1996	TVG 11	CASCADIA	44°40.134'	125°06.503'	524	Gashydratkarbonate und Intraklastbreccien
13.07.1996	TVG 18	CASCADIA	44°34.235'	125°08.891'	785	Gashydrat und assoziierte Karbonate
13.07.1996	EXPLOS 17	CASCADIA	44°34,034' 44°34,202	125°08,337 125°08,806	820 790	E - W Track am südlichen Gipfel des Hydrate Ridge mit Bakterienmatten und anstehendem Gashydrat
<b>SO 110/2</b>						
02.08.1996	TV-GKG 40	SHUMAGIN	54°18.170'	157°11.820'	4808	Bruchstücke von Karbonatkrusten

EMS Meßprofil: TVG 66, Baryt

Nummer	Abstand	Ba	O	S	Sr	Ca	Na	P	Al	Mg	Mn	Fe	T-Ges
Profil 1-1	µm	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %	Gew. %
1	0	53.02	20.72	13.24	2.84	0.47	0.39	0.05	0.15	0.24	0.01	0.08	91.54
2	7	52.65	21.17	13.74	3.17	0.45	0.37	0.05	0.15	0.24	0.00	0.08	91.20
3	14	49.61	19.54	12.50	3.17	0.51	0.34	0.00	0.16	0.25	0.00	0.09	86.40
4	21	51.71	20.66	13.42	3.20	0.51	0.38	0.00	0.14	0.24	0.03	0.09	90.41
5	28	52.41	20.92	13.54	3.34	0.52	0.37	0.01	0.13	0.29	0.05	0.03	91.67
6	35	53.65	21.16	13.79	2.92	0.51	0.41	0.00	0.14	0.21	0.00	0.02	92.82
7	42	52.93	19.99	12.61	2.93	0.46	0.38	0.01	0.18	0.28	0.02	0.03	89.89
8	49	49.95	19.56	12.55	2.83	0.44	0.35	0.05	0.15	0.26	0.05	0.06	86.27
9	56	49.55	19.16	12.25	2.33	0.41	0.34	0.07	0.18	0.27	0.00	0.04	84.68
10	63	39.77	14.33	8.74	0.71	0.31	0.39	0.04	0.23	0.36	0.00	0.02	65.10
11	70	26.93	10.03	6.07	0.49	0.24	0.26	0.06	0.17	0.43	0.03	0.06	44.89
12	77	12.97	7.61	0.53	0.28	0.32	0.32	0.09	0.56	0.77	0.00	0.54	56.13
13	84	37.56	13.99	8.77	0.72	0.35	0.30	0.07	0.18	0.35	0.00	0.01	62.31
14	91	50.99	19.14	12.19	1.34	0.46	0.42	0.09	0.15	0.27	0.00	0.08	85.15
15	98	53.78	20.00	12.75	1.46	0.46	0.36	0.06	0.14	0.26	0.00	0.15	89.47
16	104	54.32	20.20	12.80	1.54	0.38	0.40	0.05	0.25	0.28	0.00	0.18	90.44
17	111	54.02	20.47	13.09	1.42	0.47	0.44	0.12	0.14	0.29	0.02	0.10	90.63
18	118	52.43	19.62	12.50	1.41	0.42	0.41	0.10	0.17	0.28	0.01	0.05	90.57
19	125	53.69	20.40	13.00	1.92	0.41	0.40	0.10	0.19	0.41	0.01	0.11	74.01
20	132	44.38	16.49	10.20	1.20	0.36	0.38	0.10	0.10	0.19	0.01	0.11	74.01
21	139	49.63	19.43	12.53	1.77	0.37	0.36	0.10	0.18	0.31	0.00	0.06	84.87
22	146	21.55	8.24	4.85	0.91	0.14	0.32	0.06	0.09	0.55	0.01	0.06	56.81
23	153	17.11	7.53	4.84	0.93	0.12	0.23	0.03	0.06	0.46	0.00	0.01	31.38
24	160	52.54	20.15	13.05	1.07	0.44	0.38	0.11	0.15	0.31	0.01	0.06	88.31
25	167	56.83	20.90	13.26	0.99	0.52	0.43	0.09	0.15	0.28	0.00	0.07	92.59
26	174	56.43	20.63	13.10	0.84	0.50	0.42	0.09	0.15	0.28	0.00	0.07	91.28
27	181	52.93	20.92	13.63	2.39	0.44	0.35	0.09	0.15	0.28	0.00	0.12	91.34
28	188	54.93	21.13	13.65	2.31	0.43	0.38	0.04	0.13	0.25	0.00	0.10	92.41
29	195	53.70	21.10	13.75	1.90	0.50	0.39	0.02	0.16	0.27	0.01	0.08	92.92
30	202	54.77	21.08	13.91	3.07	0.47	0.36	0.04	0.14	0.25	0.00	0.06	94.26
31	209	54.50	21.46	13.91	3.07	0.47	0.36	0.04	0.14	0.25	0.00	0.09	92.99
32	216	53.24	21.26	13.85	3.02	0.47	0.39	0.00	0.12	0.26	0.00	0.02	93.42
33	223	53.99	21.18	13.73	2.77	0.49	0.37	0.02	0.14	0.23	0.00	0.11	90.69
34	230	53.97	20.51	13.26	1.33	0.53	0.45	0.03	0.13	0.26	0.00	0.13	91.95
35	237	53.83	20.96	13.51	1.89	0.57	0.43	0.05	0.12	0.27	0.03	0.06	91.85
36	244	54.91	20.71	13.23	1.31	0.53	0.43	0.05	0.12	0.27	0.03	0.06	91.00
37	251	55.45	20.93	13.46	1.68	0.51	0.40	0.07	0.14	0.21	0.06	0.08	92.22
38	258	54.19	20.98	13.57	1.92	0.50	0.47	0.08	0.15	0.22	0.03	0.06	92.92
39	265	55.35	20.78	13.28	1.83	0.56	0.44	0.01	0.14	0.26	0.00	0.02	92.92
40	272	55.49	20.38	12.94	1.20	0.52	0.42	0.08	0.15	0.25	0.00	0.10	91.55
41	279	54.41	20.58	13.22	1.32	0.47	0.41	0.06	0.16	0.26	0.00	0.05	90.67
42	286	53.06	20.58	13.26	2.16	0.49	0.42	0.06	0.13	0.27	0.06	0.05	84.37
43	293	49.62	18.76	11.79	2.87	0.44	0.39	0.06	0.13	0.26	0.02	0.04	84.37
44	300	42.82	16.40	10.24	2.25	0.42	0.38	0.05	0.15	0.28	0.03	0.12	71.36
45	307	47.79	18.90	12.21	2.25	0.42	0.38	0.05	0.15	0.28	0.03	0.12	71.36
46	313	50.31	19.67	12.64	2.26	0.48	0.36	0.06	0.15	0.26	0.00	0.07	86.53
47	320	52.09	20.18	12.97	2.89	0.43	0.38	0.02	0.13	0.25	0.05	0.07	89.47
48	327	54.00	20.02	12.65	2.17	0.42	0.36	0.05	0.13	0.27	0.00	0.07	89.47
49	334	45.60	17.89	11.29	2.53	0.36	0.36	0.06	0.31	0.30	0.00	0.02	78.81
50	341	39.53	17.92	9.75	1.61	0.33	0.24	0.20	0.20	0.20	0.00	0.49	71.29
51	348	37.34	14.44	9.10	2.31	0.26	0.33	0.02	0.12	0.30	0.00	0.05	64.40
52	355	36.99	14.70	9.40	2.02	0.29	0.31	0.05	0.12	0.34	0.00	0.07	64.31
53	362	50.50	19.77	12.80	1.99	0.40	0.39	0.03	0.16	0.27	0.00	0.15	86.64
54	369	52.89	20.80	13.44	2.17	0.44	0.32	0.12	0.17	0.28	0.00	0.05	90.86
55	376	52.36	20.64	13.35	2.26	0.47	0.37	0.11	0.16	0.26	0.01	0.14	90.12
56	383	53.32	21.02	13.62	2.48	0.56	0.41	0.06	0.15	0.25	0.05	0.16	91.76
57	390	52.86	21.08	13.63	2.32	0.62	0.42	0.10	0.14	0.24	0.05	0.12	92.82
58	397	54.83	20.88	13.37	2.24	0.50	0.40	0.05	0.16	0.24	0.00	0.08	92.22
59	404	52.95	21.32	13.95	2.35	0.63	0.44	0.05	0.14	0.27	0.00	0.07	91.54
60	411	52.25	21.16	13.79	2.59	0.61	0.43	0.07	0.14	0.26	0.00	0.07	91.54

Profil 1-2	0	51.80	20.50	13.18	3.17	0.42	0.39	0.02	0.18	0.24	0.04	0.05	90.22
1	0	51.80	20.50	13.18	3.17	0.42	0.39	0.02	0.18	0.24	0.04	0.05	90.22
2	7	52.00	20.93	13.59	3.58	0.49	0.36	0.02	0.14	0.27	0.01	0.07	91.43
3	14	47.67	18.73	11.94	3.22	0.43	0.36	0.01	0.15	0.31	0.00	0.07	82.91
4	22	47.05	18.25	11.61	3.08	0.40	0.31	0.00	0.17	0.29	0.00	0.07	81.24
5	30	41.40	16.76	10.74	2.75	0.37	0.30	0.02	0.20	0.36	0.00	0.07	72.99
6	37	39.50	15.54	9.81	2.44	0.34	0.32	0.02	0.22	0.30	0.01	0.07	68.59
7	45	49.68	18.90	11.94	2.44	0.32	0.29	0.04	0.22	0.30	0.01	0.06	84.57
8	52	38.09	14.14	8.70	2.42	0.40	0.39	0.06	0.17	0.24	0.00	0.06	84.57
9	60	25.33	9.27	5.54	0.55	0.19	0.28	0.07	0.15	0.42	0.00	0.04	63.63
10	67	37.37	13.86	8.64	0.77	0.37	0.36	0.03	0.19	0.37	0.00	0.04	81.85
11	75	48.78	18.96	12.21	1.45	0.45	0.36	0.07	0.21	0.29	0.00	0.06	82.07
12	82	54.23	20.57	13.26	1.36	0.48	0.41	0.08	0.13	0.23	0.00	0.04	90.99
13	89	52.73	19.76	12.63	1.39	0.46	0.40	0.08	0.13	0.23	0.00	0.04	87.92
14	97	51.76	19.62	12.60	1.33	0.48	0.40	0.08	0.17	0.25	0.01	0.09	86.82
15	104	51.05	19.59	12.59	1.32	0.59	0.49	0.06	0.13	0.25	0.01	0.08	86.42
16	112	43.61	16.07	10.01	1.22	0.36	0.34	0.10	0.15	0.32	0.00	0.03	72.34
17	119	34.43	12.36	7.45	1.19	0.24	0.34	0.02	0.15	0.48	0.00	0.01	56.70
18	127	30.27	12.67	8.28	0.87	0.29	0.25	0.04	0.24	0.27	0.00	0.01	53.47
19	134	54.12	19.89	12.71	0.75	0.46	0.43	0.09	0.15	0.23	0.01	0.05	88.91
20	142	54.55	20.15	12.90	0.89	0.51	0.42	0.05	0.14	0.26	0.01	0.10	90.07
21	149	54.43	20.94	13.62	1.81	0.47	0.37	0.06	0.14	0.22	0.00	0.07	92.13
22	156	53.01	21.27	13.95	2.49	0.47	0.36	0.03	0.16	0.26	0.00	0.04	92.19
23	164	53.72	20.94	13.58	2.20	0.51	0.38	0.04	0.16	0.27	0.02	0.06	91.89
24	171	54.74	21.09	13.67	2.17	0.51	0.36	0.00	0.14	0.25	0.01	0.06	93.16
25	179	53.38	21.32	13.91	2.71	0.53	0.36	0.04	0.15	0.27	0.02	0.04	92.79
26	186	55.22	20.91	13.51	2.52	0.50	0.38	0.06	0.16	0.25	0.00	0.10	91.74
27	194	55.48	20.27	12.77	1.37	0.52	0.44	0.08	0.13	0.26	0.00	0.10	91.55
28	201	53.70	20.67	13.33	1.89	0.54	0.40	0.05	0.14	0.27	0.01	0.11	91.17
29	209	55.27	20.92	13.37	1.35	0.52	0.42	0.13	0.09	0.17	0.04	0.06	92.54
30	216	54.15	21.01	13.54	1.91	0.51	0.39	0.09	0.14	0.28	0.08	0.07	92.26
31	224	55.14	20.85	13.38	1.78	0.49	0.41	0.07	0.16	0.26	0.03		



EMS Meßprofil: TVG 66, Baryt

Nummer Profil 1-3	Abstand µm	Ba Gew. %	O Gew. %	S Gew. %	Sr Gew. %	Ca Gew. %	Na Gew. %	P Gew. %	Al Gew. %	Mg Gew. %	Mn Gew. %	Fe Gew. %	Total Gew. %
1	0	50,62	20,53	13,43	2,85	0,40	0,35	0,05	0,16	0,29	0,00	0,05	86,77
2	8	49,81	20,04	13,06	3,10	0,40	0,33	0,01	0,15	0,25	0,01	0,09	87,36
3	16	48,90	19,75	12,76	3,25	0,42	0,34	0,05	0,16	0,28	0,03	0,04	86,09
4	24	51,19	20,43	13,18	3,27	0,43	0,39	0,01	0,16	0,29	0,00	0,11	89,57
5	33	51,42	20,64	13,44	3,17	0,43	0,36	0,01	0,16	0,24	0,01	0,06	90,04
6	41	40,22	16,32	10,52	2,07	0,32	0,31	0,11	0,16	0,34	0,06	0,00	70,46
7	49	41,41	16,94	11,07	1,96	0,38	0,32	0,05	0,19	0,29	0,02	0,07	72,71
8	57	31,98	12,79	8,13	0,76	0,28	0,29	0,15	0,16	0,34	0,05	0,06	55,03
9	65	45,46	17,29	10,99	1,32	0,38	0,32	0,10	0,17	0,31	0,03	0,08	76,52
10	73	53,48	20,58	13,36	1,63	0,38	0,40	0,08	0,16	0,25	0,08	0,06	90,47
11	81	42,31	14,86	8,98	0,93	0,34	0,38	0,09	0,14	0,40	0,01	0,09	69,22
12	89	41,98	15,26	9,37	1,08	0,36	0,39	0,11	0,14	0,25	0,02	0,09	89,96
13	98	53,72	20,19	12,86	1,67	0,42	0,39	0,07	0,17	0,29	0,04	0,10	83,75
14	106	48,95	19,05	12,23	2,04	0,36	0,35	0,19	0,18	0,14	0,06	0,06	88,06
15	114	52,84	19,85	12,66	1,16	0,45	0,39	0,07	0,17	0,26	0,02	0,00	91,21
16	122	54,63	20,63	13,33	1,24	0,45	0,42	0,37	0,06	0,16	0,27	0,00	92,13
17	130	54,85	20,86	13,49	1,50	0,42	0,41	0,35	0,06	0,14	0,23	0,05	92,23
18	138	53,51	21,04	13,66	2,68	0,45	0,41	0,36	0,04	0,17	0,28	0,00	93,72
19	146	54,90	21,10	13,50	2,74	0,48	0,38	0,05	0,16	0,24	0,00	0,00	92,55
20	155	53,64	21,18	13,78	2,56	0,47	0,38	0,13	0,15	0,27	0,04	0,06	91,73
21	163	52,88	21,05	13,59	2,65	0,47	0,39	0,04	0,12	0,25	0,08	0,09	91,18
22	171	52,10	21,17	14,01	2,58	0,39	0,36	0,06	0,16	0,25	0,00	0,08	91,26
23	179	53,40	20,72	13,38	2,27	0,40	0,37	0,06	0,17	0,29	0,02	0,14	89,68
24	187	53,27	20,33	13,10	1,34	0,44	0,39	0,06	0,17	0,29	0,02	0,14	89,68
25	195	55,45	20,62	13,10	0,98	0,48	0,38	0,15	0,17	0,28	0,01	0,10	91,82
26	203	47,62	17,95	11,43	1,25	0,34	0,40	0,09	0,14	0,31	0,03	0,04	79,73
27	211	38,31	15,16	9,73	1,97	0,22	0,29	0,06	0,13	0,29	0,05	0,04	66,38
28	220	43,47	16,13	10,17	1,53	0,29	0,37	0,04	0,14	0,31	0,00	0,03	72,50
29	228	50,63	19,38	12,44	1,20	0,38	0,42	0,11	0,14	0,35	0,08	0,00	85,21
30	236	43,94	15,93	9,84	1,64	0,29	0,31	0,06	0,17	0,32	0,03	0,10	72,62
31	244	46,66	17,77	11,28	1,71	0,32	0,37	0,11	0,15	0,27	0,00	0,06	78,83
32	252	47,56	17,40	10,93	1,46	0,30	0,35	0,04	0,15	0,33	0,00	0,12	78,63
33	260	54,86	20,55	13,20	0,92	0,37	0,43	0,10	0,15	0,30	0,00	0,07	91,09
34	268	54,99	20,40	12,93	0,86	0,43	0,49	0,15	0,15	0,30	0,00	0,15	90,95
35	277	52,79	20,48	13,24	1,71	0,42	0,37	0,08	0,16	0,30	0,03	0,06	89,79
36	285	53,49	20,80	13,45	2,45	0,41	0,36	0,05	0,17	0,24	0,01	0,05	91,54
37	293	53,15	20,96	13,56	2,77	0,44	0,40	0,05	0,16	0,23	0,04	0,07	91,94
38	301	53,37	20,89	13,56	1,90	0,51	0,41	0,09	0,14	0,24	0,00	0,13	91,27
39	309	52,72	20,16	12,96	1,65	0,48	0,41	0,12	0,14	0,23	0,00	0,05	88,95
40	317	54,96	21,19	13,74	1,78	0,50	0,40	0,05	0,14	0,27	0,03	0,12	93,19
41	325	54,77	20,73	13,36	1,33	0,53	0,46	0,08	0,13	0,22	0,10	0,05	91,76
42	333	40,83	14,50	8,25	0,94	0,40	0,41	0,06	0,75	0,30	0,08	0,10	66,82
43	342	47,44	18,89	11,51	1,79	0,50	0,43	0,12	0,60	0,50	0,00	0,57	82,47
44	350	42,20	16,09	9,49	1,71	0,43	0,41	0,09	0,59	0,45	0,06	0,37	71,96
45	358	15,70	14,64	3,25	0,31	0,63	0,10	0,16	7,01	1,51	0,08	5,81	49,55
46	366	45,45	18,69	11,43	2,42	0,45	0,37	0,09	0,73	0,36	0,06	0,58	80,87
47	374	29,48	11,16	6,10	1,28	0,55	0,38	0,04	0,64	0,44	0,00	0,18	50,61
48	382	34,94	8,44	3,02	0,38	0,26	0,19	0,04	1,01	0,16	0,00	0,05	48,68
49	390	39,20	17,13	9,71	1,21	0,64	0,46	0,14	1,40	0,67	0,01	1,19	71,86
50	399	30,41	12,35	7,88	1,28	0,19	0,33	0,04	0,18	0,40	0,00	0,09	53,26
51	407	48,03	18,31	11,68	1,81	0,37	0,36	0,08	0,13	0,26	0,04	0,18	86,57
52	415	50,74	19,56	12,48	2,10	0,43	0,38	0,06	0,18	0,26	0,04	0,10	77,96
53	423	45,19	17,81	11,49	2,05	0,36	0,35	0,04	0,15	0,29	0,02	0,22	66,95
54	431	40,16	14,74	8,98	1,56	0,27	0,31	0,08	0,18	0,26	0,02	0,12	91,08
55	439	53,39	20,69	13,25	1,95	0,44	0,39	0,13	0,15	0,28	0,00	0,05	88,44
56	447	52,46	19,92	12,71	1,89	0,44	0,36	0,08	0,18	0,25	0,07	0,10	91,40
57	455	54,21	20,53	13,10	2,08	0,43	0,39	0,08	0,14	0,27	0,00	0,07	91,22
58	464	53,05	20,90	13,55	2,14	0,54	0,42	0,09	0,15	0,25	0,01	0,13	91,06
59	472	52,24	20,94	13,57	2,53	0,59	0,45	0,07	0,15	0,25	0,01	0,12	91,22
60	480	52,73	20,78	13,48	2,70	0,57	0,41	0,00	0,14	0,23	0,00	0,12	91,22

EMS Maßprofil: TVG 66, Baryt

Nummer Profil 9-1	Abstand µm	Ba Gew. %	O Gew. %	S Gew. %	Si Gew. %	Ca Gew. %	Na Gew. %	P Gew. %	Al Gew. %	Mg Gew. %	Mn Gew. %	Fe Gew. %	Total Gew. %
1	0	54.12	27.56	12.93	1.21	0.58	0.42	0.11	0.19	0.03	0.03	0.02	97.21
2	13	53.80	27.57	13.50	1.31	0.64	0.46	0.09	0.20	0.01	0.00	0.00	97.57
3	25	54.43	26.98	13.50	1.24	0.59	0.42	0.12	0.18	0.01	0.00	0.04	97.90
4	38	54.33	27.47	13.21	1.35	0.59	0.45	0.11	0.18	0.01	0.00	0.00	97.71
5	50	53.78	27.29	13.33	1.64	0.60	0.43	0.10	0.18	0.02	0.01	0.10	97.47
6	63	53.85	27.87	13.44	1.72	0.59	0.45	0.11	0.18	0.02	0.00	0.00	97.23
7	76	53.88	27.06	13.32	1.75	0.55	0.39	0.09	0.18	0.02	0.00	0.00	97.24
8	88	53.61	27.85	13.53	1.76	0.60	0.37	0.08	0.18	0.01	0.02	0.00	98.00
9	101	54.10	27.59	13.03	1.13	0.64	0.45	0.11	0.16	0.00	0.05	0.04	97.29
10	113	54.03	27.76	12.97	1.13	0.60	0.43	0.10	0.17	0.02	0.00	0.00	97.23
11	126	53.65	27.82	13.04	1.34	0.61	0.41	0.09	0.15	0.02	0.06	0.00	97.22
12	139	53.80	27.58	13.01	1.16	0.61	0.44	0.12	0.18	0.02	0.04	0.03	96.97
13	151	54.53	27.61	12.92	1.00	0.56	0.45	0.12	0.17	0.01	0.03	0.07	97.47
14	164	54.04	27.42	12.92	1.06	0.59	0.43	0.13	0.18	0.02	0.04	0.07	96.91
15	176	53.80	27.43	12.89	0.97	0.63	0.44	0.14	0.18	0.03	0.04	0.00	96.55
16	189	53.84	26.14	12.99	1.39	0.49	0.46	0.12	0.30	0.00	0.05	0.02	95.81
17	202	51.27	24.26	12.24	1.54	0.36	0.38	0.13	0.20	0.03	0.00	0.00	90.42
18	214	53.71	26.30	13.08	1.43	0.44	0.41	0.14	0.19	0.01	0.01	0.00	95.72
19	227	53.98	26.27	12.75	1.54	0.45	0.37	0.15	0.16	0.00	0.00	0.04	95.71
20	239	51.81	24.74	12.64	1.59	0.44	0.38	0.12	0.20	0.02	0.00	0.00	91.93
21	252	53.90	27.43	13.11	1.26	0.55	0.41	0.11	0.19	0.02	0.07	0.00	97.04
22	265	54.05	27.43	13.00	1.10	0.57	0.41	0.11	0.18	0.02	0.05	0.00	96.93
23	277	54.19	27.66	13.00	1.09	0.57	0.44	0.13	0.21	0.03	0.00	0.00	97.32
24	290	53.67	27.37	12.92	1.30	0.53	0.40	0.12	0.18	0.02	0.05	0.00	96.57
25	302	53.44	27.50	12.95	1.22	0.57	0.44	0.14	0.18	0.01	0.04	0.06	96.53
26	315	53.68	26.64	13.24	1.75	0.48	0.38	0.12	0.16	0.02	0.03	0.01	96.51
27	328	52.53	26.06	13.03	2.03	0.47	0.38	0.10	0.17	0.00	0.00	0.00	94.76
28	340	52.96	25.81	13.09	1.86	0.46	0.34	0.12	0.18	0.01	0.01	0.00	94.95
29	353	53.02	25.95	13.43	2.13	0.45	0.09	0.21	0.01	0.05	0.00	0.00	95.67
30	365	53.77	26.84	13.51	1.85	0.50	0.42	0.09	0.16	0.02	0.00	0.00	97.17
31	378	48.11	20.69	11.94	2.12	0.41	0.33	0.12	0.26	0.02	0.00	0.03	84.02
32	391	19.79	0.43	0.60	0.15	0.14	0.01	0.03	0.30	0.01	0.00	0.03	21.49
33	403	29.71	19.04	3.87	0.47	0.32	0.50	0.05	0.88	0.18	0.01	1.12	56.15
34	416	44.73	25.77	9.40	1.26	0.39	0.48	0.08	0.36	0.02	0.00	0.04	82.53
35	428	50.02	24.77	12.40	2.32	0.45	0.42	0.07	0.19	0.01	0.02	0.05	90.71
36	441	43.22	20.15	11.02	1.79	0.60	0.27	0.12	0.27	0.04	0.00	0.00	77.26
37	454	51.97	26.46	12.83	2.05	0.46	0.06	0.05	0.18	0.03	0.02	0.04	94.59
38	466	51.04	24.08	13.43	2.83	0.49	0.32	0.05	0.16	0.02	0.00	0.03	92.50
39	479	52.55	26.51	13.71	2.67	0.46	0.40	0.04	0.16	0.03	0.00	0.00	96.53
40	491	53.79	27.37	13.24	1.78	0.55	0.40	0.05	0.18	0.03	0.01	0.00	97.41
41	504	53.61	27.85	13.25	1.95	0.52	0.44	0.07	0.18	0.01	0.00	0.00	97.85
42	517	52.49	27.55	13.76	2.79	0.51	0.37	0.04	0.16	0.00	0.00	0.00	97.67
43	529	53.52	27.51	13.36	2.06	0.51	0.36	0.06	0.18	0.02	0.03	0.03	97.64
44	542	53.47	27.35	13.33	2.73	0.45	0.34	0.03	0.26	0.02	0.00	0.10	98.08
45	554	54.68	27.66	13.27	1.36	0.51	0.08	0.17	0.00	0.00	0.00	0.00	98.22
46	567	54.00	27.43	13.31	2.14	0.46	0.36	0.10	0.19	0.00	0.06	0.00	98.04
47	580	51.73	27.80	14.31	4.32	0.46	0.35	0.02	0.17	0.00	0.03	0.00	99.19
48	592	51.06	27.60	14.24	4.99	0.49	0.26	0.03	0.16	0.00	0.05	0.06	98.91
49	605	52.21	27.44	13.95	3.03	0.58	0.41	0.07	0.15	0.03	0.00	0.00	97.86
50	617	52.29	27.49	14.02	3.67	0.51	0.37	0.03	0.16	0.02	0.01	0.00	98.56
51	630	53.36	25.73	13.25	2.38	0.40	0.35	0.08	0.20	0.02	0.00	0.04	95.80
52	643	48.03	21.43	11.71	1.61	0.41	0.38	0.11	0.21	0.02	0.00	0.02	83.93
53	655	42.82	16.64	10.39	1.31	0.40	0.30	0.10	0.24	0.00	0.02	0.04	72.85
54	668	46.52	21.42	11.25	1.48	0.45	0.42	0.07	0.17	0.01	0.03	0.05	81.86
55	680	52.84	27.82	13.82	2.87	0.54	0.38	0.04	0.14	0.00	0.00	0.00	98.47
56	693	53.85	28.20	13.55	1.79	0.53	0.45	0.10	0.18	0.00	0.03	0.02	98.70
57	706	54.83	27.52	13.29	0.84	0.51	0.41	0.13	0.20	0.02	0.00	0.00	97.74
58	718	55.18	27.93	13.53	1.21	0.55	0.44	0.07	0.18	0.02	0.01	0.01	99.12
59	731	54.49	27.23	13.19	1.20	0.61	0.42	0.12	0.20	0.01	0.00	0.00	97.46
60	743	53.02	27.49	13.53	2.31	0.53	0.47	0.08	0.18	0.00	0.04	0.01	97.67

Profil 9-3													
1	0	53.36	25.26	13.12	1.84	0.38	0.40	0.10	0.19	0.02	0.00	0.02	94.70
2	10	52.91	25.84	12.98	2.07	0.44	0.37	0.07	0.16	0.00	0.02	0.04	94.88
3	21	52.39	25.34	12.79	1.65	0.46	0.36	0.12	0.19	0.02	0.00	0.01	93.32
4	31	53.34	26.99	13.80	2.75	0.41	0.36	0.04	0.18	0.01	0.00	0.02	97.88
5	41	52.71	27.77	13.95	2.85	0.43	0.34	0.06	0.18	0.01	0.00	0.03	98.34
6	52	52.37	26.48	12.93	2.23	0.44	0.39	0.06	0.19	0.00	0.00	0.00	95.28
7	62	52.20	26.26	13.08	2.62	0.47	0.38	0.07	0.18	0.02	0.00	0.00	94.77
8	72	40.15	16.96	9.54	2.89	0.36	0.28	0.02	0.15	0.00	0.00	0.00	70.34
9	82	46.31	20.30	11.72	2.81	0.38	0.33	0.02	0.15	0.02	0.00	0.03	82.07
10	93	47.91	22.21	12.38	3.36	0.31	0.32	0.02	0.18	0.00	0.00	0.03	86.72
11	103	48.32	22.53	11.97	2.62	0.35	0.37	0.09	0.16	0.00	0.00	0.02	86.42
12	113	41.59	14.98	10.12	2.26	0.27	0.28	0.05	0.14	0.03	0.00	0.11	69.83
13	124	53.91	26.53	13.32	1.77	0.50	0.41	0.12	0.17	0.01	0.00	0.03	96.77
14	134	53.40	26.87	13.07	1.63	0.52	0.42	0.13	0.18	0.01	0.02	0.00	96.23
15	144	53.40	26.78	13.28	1.77	0.46	0.39	0.11	0.16	0.00	0.07	0.05	96.47
16	155	53.37	26.70	12.74	1.50	0.50	0.44	0.14	0.19	0.02	0.00	0.01	95.61
17	165	53.85	27.37	12.89	1.37	0.57	0.44	0.13	0.16	0.04	0.00	0.01	96.43
18	175	53.34	26.96	12.86	1.21	0.59	0.37	0.12	0.21	0.03	0.04	0.00	95.73
19	185	52.95	27.55	12.91	1.33	0.63	0.41	0.12	0.16	0.02	0.01	0.00	96.07
20	196	52.79	26.24	12.65	1.27	0.60	0.45	0.10	0.17	0.01	0.02	0.07	94.36
21	206	51.85	25.29	12.22	1.23	0.63	0.39	0.07	0.33	0.03	0.04	0.00	92.08
22	216	53.19	27.46	13.13	1.39	0.63	0.44	0.10	0.17	0.01	0.04	0.04	96.60
23	227	53.59	27.99	13.07	1.34	0.69	0.43	0.10	0.19	0.01	0.06	0.00	97.46
24	237	53.37	27.39	12.84	1.26	0.67	0.42	0.11	0.17	0.02	0.00	0.00	96.29
25	247	53.19	26.73	13.05	1.44	0.66	0.43	0.11	0.20	0.02	0.00	0.01	95.85
26	258	52.82	27.62	13.18	1.41	0.72	0.46	0.07	0.18	0.00	0.00	0.02	96.48
27	268	53.49	28.10	13.17	1.52	0.61	0.48	0.11	0.18	0.02	0.02	0.00	97.69
28	278	53.16	27.67	13.02	1.37	0.65	0.48	0.12	0.20	0.02	0.01	0.01	96.70
29	288	53.13	28.17	13.18	1.47	0.66	0.50	0.09	0.17	0.01	0.00	0.00	97.38
30	299	52.78	27.72	13.31	1.45	0.64	0.44	0.08	0.16	0.01	0.00	0.01	96.61
31	309	53.26	27.76	12.92	1.38	0.69	0.47	0.08	0.16	0.02	0.00	0.02	96.75
32													

Gestein	Typ	Probe	Argonat Gew. %	Calcite Gew. %	Mol% MgCO <sub>3</sub>	hoch Mg- Calcite Gew. %	Mol% MgCO <sub>3</sub>	Protonoklasit Gew. %	Mol% MgCO <sub>3</sub>	Dakotit Gew. %	Mol% MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> äquiv. Gew. %	C.org Gew. %	d <sup>18</sup> O ‰ PDB	d <sup>13</sup> C ‰ PDB
ALVIN-Chemoherm															
TVG 36-1															
B	TB-d	luzg. Bereich	93	-	-	6	11	1	37	-	-	n.b.	n.b.	4,22	-48,57
		dunkle Matrix	-	-	-	86	12	14	34	-	-	68,86	0,59	4,47	-51,76
		Flaser	-	-	-	84	11	16	35	-	-	27,74	1,10	4,95	-48,35
C	M-h	dunkel außen	-	-	-	28	14	-	-	72	42	84,31	0,31	6,54	-41,94
		innen	-	14	2	-	-	-	-	86	43	84,73	0,37	6,91	-41,08
E	M-h	ges.	-	-	-	88	11	12	39	-	-	n.b.	n.b.	5,35	-51,54
		Mitte	-	-	-	88	10	12	38	-	-	75,35	0,57	4,79	-51,54
		fast Mitte	-	-	-	90	10	10	38	-	-	77,10	0,36	4,88	-51,60
		fast Rand	-	-	-	85	10	15	38	-	-	77,47	0,39	4,82	-51,55
		Rand	-	-	-	81	10	19	38	-	-	n.b.	n.b.	4,92	-51,28
G	M-h	ges.	-	16	2	-	-	-	-	85	42	n.b.	n.b.	6,90	-41,34
		ges.	-	-	-	87	14	13	39	-	-	n.b.	n.b.	4,82	-52,18
H	M-h	dunkler Rand	-	32	5	55	14	13	36	-	-	72,94	0,41	4,76	-53,91
		kristalliger Bereich	-	11	5	74	14	-	-	15	42	76,55	0,44	11,05	-54,44
I	M-h	ges.	-	-	-	84	14	16	37	-	-	n.b.	n.b.	5,45	-49,18
K	M-ik	ges.	-	38	7	-	-	-	-	62	43	87,60	0,27	6,59	-41,75
M	IBc-p	Matrix	94	1	2	4	14	1	36	-	-	73,99	0,73	4,64	-51,63
		Klast.	-	-	-	80	11	20	37	-	-	73,02	0,39	5,03	-49,31
Q	IBc-d	ges.	86	-	-	12	11	2	36	-	-	n.b.	n.b.	4,37	-46,86
		Sediment Flaser	18	-	-	72	11	10	36	-	-	52,15	0,77	4,88	-48,04
		grauer Klast. in Arag.	96	-	-	4	11	-	-	-	-	88,52	0,24	11,05	-51,13
		dunkler Klast. in Sed.	24	58	7	-	-	18	38	-	-	n.b.	n.b.	4,91	-45,18
		hellgrau/weiß	98	2	8	-	-	-	-	-	-	88,40	0,28	3,47	-42,02
		K 15	100	-	-	-	-	-	-	-	-	99,02	0,11	3,55	-40,13
R	IBc-d	ges.	98	-	-	2	14	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,97	-46,79
		dunkler Bereich	99	-	-	1	16	-	-	-	-	85,47	0,38	4,54	-46,98
		weich Sed.	89	1	2	7	14	3	37	-	-	52,78	0,70	4,74	-50,22
S	IBc-d	ges.	-	-	-	82	11	18	36	-	-	n.b.	n.b.	5,28	-53,04
		dicht	-	-	-	82	12	18	36	-	-	n.b.	n.b.	4,87	-54,15
		kristalliger Bereich	-	-	-	82	11	18	38	-	-	78,37	0,21	12,24	-55,13
T	M-h	ges.	-	-	-	-	-	-	-	100	43	n.b.	n.b.	6,99	-39,19
TVG 36-2															
B	M-h	ges.	-	-	-	-	-	-	-	100	50	n.b.	n.b.	5,24	-17,07
D	M-h	ges.	-	-	-	-	-	73	38	27	46	87,23	0,23	7,49	-36,64
E	Fluid-kanal	ges.	-	-	-	100	12	-	-	-	-	78,40	0,46	4,61	-32,27
		B5 (ges.)	-	-	-	100	12	-	-	-	-	93,37	0,52	4,08	-31,57
		T1	-	-	-	100	12	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,32	-31,42
		T2	-	-	-	100	12	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,27	-32,66
		T3	-	-	-	100	12	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,23	-33,16
		T4	-	-	-	100	12	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,40	-29,49
		T5	-	-	-	100	12	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,50	-29,22
		T6	-	-	-	100	12	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,42	-30,63
		T7	-	-	-	100	12	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,43	-30,55
		T8	-	-	-	100	12	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,37	-32,67
G	M-h	ges.	-	-	-	-	-	-	-	100	49	n.b.	n.b.	7,67	-26,32
I	IBc-d	ges.	-	-	-	24	15	-	-	76	44	n.b.	n.b.	7,18	-45,48
L	TB-d	karogen	-	-	-	-	-	-	-	100	49	n.b.	n.b.	6,38	-21,92
		Brekchie B4	-	-	-	-	-	-	-	100	48	n.b.	n.b.	3,91	-23,34
M	TB-d	ges.	-	-	-	-	-	-	-	100	44	n.b.	n.b.	7,29	-42,02
		dunkle Adern	-	-	-	17	11	-	-	83	43	n.b.	n.b.	7,08	-42,42
		helle Knupp.	-	-	-	22	11	-	-	78	44	74,97	0,46	7,05	-43,48
N	TB-d	ges.	-	-	-	17	12	-	-	83	43	n.b.	n.b.	7,12	-41,61
		B1 Klast.	-	-	-	-	-	-	-	100	51	91,75	0,51	5,72	-19,54
		B2 Klast.	-	-	-	-	-	-	-	100	49	95,36	0,45	5,33	-26,18
		B3	-	-	-	-	-	-	-	100	43	81,48	0,40	6,84	-40,42
		unverfest Tonklast.	-	-	-	49	12	-	-	51	44	22,08	1,47	13,19	-46,48
		Intraklast.	-	-	-	-	-	-	-	100	44	73,02	1,05	7,22	-39,27
P	M-h	matte Außen	-	20	5	-	-	50	37	30	48	83,73	0,60	5,52	-10,64
		innen	-	24	4	-	-	45	36	31	44	83,20	0,52	5,94	-7,53
O	TB-d	Matrix	-	-	-	-	-	-	-	100	44	81,40	0,49	6,67	-40,36
		Klast.	-	-	-	-	-	-	-	100	44	78,95	0,39	14,89	-43,76
TVG 36-4															
A	TB-op	ges.	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,42	-55,21
B	TB-op	ges.	97	-	-	3	16	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,52	-52,62
C	TB-op	ges.	99	-	-	1	16	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,94	-53,85
		luzg. Matrix	100	-	-	-	-	-	-	-	-	63,50	0,67	4,09	-54,39
		Tonklast.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10,23	1,45	3,74	-52,97
D	TB-op	ges.	48	4	1	40	14	8	37	-	-	n.b.	n.b.	4,50	-50,27
E	TB-op	ges.	99	-	-	1	16	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,23	-49,01
		S4 hellgrau Sed.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	4,76	-50,29
		K8	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,79	-53,53
F	TB-op	ges.	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,55	-54,66
Z	TB-op	S5	95	-	-	5	13	-	-	-	-	83,58	0,26	3,89	-44,32
		S6	96	-	-	4	12	-	-	-	-	85,06	0,31	3,41	-40,22
		S7	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,83	-50,68
		A3	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,97	-43,89
		A4	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,57	-39,14
		A5	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,59	-39,63
		A6	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,57	-39,11
		A7	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,89	-50,70
		K4	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,67	-40,10
		K12	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,40	-44,41
		K13	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,80	-41,43
		K14	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,12	-45,59
M	TB-op	K5	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	4,74	-54,78
J	BI-f	ges.	-	16	6	16	14	30	36	38	45	83,68	0,41	6,26	-39,49
T	M-h	ges.	-	-	-	93	13	7	36	-	-	93,19	0,33	4,59	-48,87
TVG 36-5															
A	M-ik	ges.	-	-	-	-	-	-	-	100	46	n.b.	n.b.	7,22	-26,81
		zentral	-	-	-	-	-	-	-	100	46	83,43	0,30	n.b.	n.b.
		außen hell	-	-	-	14	10	35	40	51	46	80,23	0,26	6,95	-28,04
B	M-ik	ges./Klast.	-	-	-	-	-	-	-	100	46	85,84	0,25	6,87	-28,20
		breck. Arag. Ber.	73	-	-	6	17	-	-	21	46	n.b.	n.b.	4,67	-18,16
		K16	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C	IBc-p	ges.	97	1	-	2	14	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,52	-44,35
		A1	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,34	-43,40
D	IBc-d	ges.	78	-	-	16	16	-	-	6	47	n.b.	n.b.	4,29	-48,19
E	M-ik	ges.	-	-	-	22	12	-	-	78	46	n.b.	n.b.	6,90	-50,67
F	IBc-d	ges.	63	4	-	29	16	4	36	-	-	n.b.	n.b.	5,01	-47,74
G	IBc-p	ges.	71	-	-	24	14	-	-	5	41	n.b.	n.b.	4,13	-49,69
H	M-ik	ges.	-	-	-	-	-	-	-	100	47	n.b.	n.b.	7,33	-25,53
I	IBc-p	S8	94	2	-	3	16	-	-	2	43	59,38	0,64	3,81	-41,19
		S9	96	1	-	2	16	-	-	1	43	70,07	0,57	3,75	-38,01
		K17	100	-	-	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,31	-37,30
O	TB-an	ges.	100	-	-	-	-	-	-	-	-	72,97	0,33	3,42	-47,17

Gestein	Typ	Probe	Aragon Gew. %	Calcit Gew. %	Calcit Mol-% Mg/Ca	Hoch Mg-Calcit Gew. %	Hoch Mg-Calcit Mol-% Mg/Ca	Pyrit + Sph.	Pyrit + Sph. Mol-% Mg/Ca	Lawsonit Gew. %	Lawsonit Mol-% Mg/Ca	Ca(OH) <sub>2</sub> -Aggr.	Curc Gew. %	J <sub>1</sub> / J <sub>2</sub> % P <sub>1</sub> / P <sub>2</sub>	J <sub>1</sub> / J <sub>2</sub> % P <sub>1</sub> / P <sub>2</sub>
SONNE-Chemoherm															
TVG 11															
A	IBC-p	res	-	-	-	14	12	16	16	-	-	n.b.	n.b.	4,64	-51,87
B	Bl-f	res	94	5	3	1	16	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,34	-48,50
C	IBC-p	res	-	-	-	82	13	18	15	-	-	n.b.	n.b.	4,41	-52,40
D	IBC-p	res	61	-	-	33	14	6	36	-	-	n.b.	n.b.	4,10	-53,17
U	M-A	hell innen dunkel	-	54	5	-	-	-	-	100	65	n.b.	n.b.	6,64	-15,47
V	M-A	res	-	-	-	81	10	19	17	-	-	n.b.	n.b.	4,85	-52,19
W	GK-lp	res dicht + fest	97	-	-	3	14	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,34	-52,96
T	IBC-p	Klast Sediment	97	-	-	3	15	-	-	-	-	78,70	0,34	3,16	-53,67
S	GK-lp	ges dunkel fest	-	-	-	79	11	21	36	-	-	77,29	0,47	4,57	-50,22
			-	-	-	85	12	15	37	-	-	76,71	0,44	4,36	-50,77
			-	-	-	91	16	9	15	-	-	n.b.	n.b.	4,42	-54,16
			-	-	-	85	14	15	34	-	-	n.b.	n.b.	3,89	-52,96
Z	GK-lp	res	81	-	-	17	16	2	15	-	-	77,25	0,48	3,78	-54,16
			71	-	-	27	16	2	15	-	-	n.b.	n.b.	3,95	-54,17
TVG 43-1															
A	IBC-d	ges	48	6	3	39	17	7	37	-	-	77,96	0,48	n.b.	n.b.
B	Bl-f	ges 1 2	82 n.b. n.b.	- n.b. n.b.	- n.b. n.b.	14 n.b. n.b.	17 n.b. n.b.	- n.b. n.b.	- n.b. n.b.	4 n.b. n.b.	44 n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b.	3,67 3,50	-55,04 -54,72
C	Bl-f	ges 1 2 3	23 n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b.	68 n.b. n.b. n.b.	17 n.b. n.b. n.b.	3 n.b. n.b. n.b.	36 n.b. n.b. n.b.	6 n.b. n.b. n.b.	45 n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 4,01 4,21 4,31	n.b. -50,86 -50,62 -50,10
E / E1	IBC-d	ges 1 2 3 4	92 n.b. n.b. n.b. n.b.	1 n.b. n.b. n.b. n.b.	1 n.b. n.b. n.b. n.b.	5 n.b. n.b. n.b. n.b.	15 n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	2 n.b. n.b. n.b. n.b.	48 n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 4,04 4,21 4,30 4,21	n.b. -49,43 -42,39 -47,51 -48,55
H	IBC-d	ges 1 2 3 4	75 n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	18 n.b. n.b. n.b. n.b.	13 n.b. n.b. n.b. n.b.	3 n.b. n.b. n.b. n.b.	37 n.b. n.b. n.b. n.b.	4 n.b. n.b. n.b. n.b.	48 n.b. n.b. n.b. n.b.	72,51 n.b. n.b. n.b. n.b.	0,41 n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 4,12 4,00 3,56 4,12	n.b. -45,80 -53,65 -54,64 -53,60
L	IBC-d	ges 1 2	- n.b. n.b.	100 n.b. n.b.	4 n.b. n.b.	- n.b. n.b.	- n.b. n.b.	- n.b. n.b.	- n.b. n.b.	- n.b. n.b.	- n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b.	n.b. 3,75 4,18	n.b. -15,84 -45,45
N	IBC-d	ges 1 2 3 4	9 n.b. n.b. n.b. n.b.	20 n.b. n.b. n.b. n.b.	5 n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	60 n.b. n.b. n.b. n.b.	40 n.b. n.b. n.b. n.b.	11 n.b. n.b. n.b. n.b.	45 n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 6,70 6,44 4,43 6,65	n.b. -15,14 -15,74 -52,23 -34,57
S	IBC-d	ges 1 2 3 4	94 n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	5 n.b. n.b. n.b. n.b.	15 n.b. n.b. n.b. n.b.	1 n.b. n.b. n.b. n.b.	36 n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 4,28 3,73 4,30 3,25	n.b. -49,35 -50,76 -51,87 -44,39
U	IBC-d	ges	95	-	-	5	14	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D	Bl-f	ges	85	-	-	12	16	-	-	3	44	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
V	Bl-f	ges	88	1	1	7	15	4	35	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
T	Bl-f	ges	-	7	2	73	14	20	38	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
M	IBC-d	ges	30	-	-	63	15	7	37	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
G1	IBC-d	ges	94	1	-	5	16	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
G2	IBC-d	ges	-	24	6	25	10	41	39	10	46	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
TVG 43-2															
H	M-A	ges	-	66	7	-	-	-	-	34	42	n.b.	n.b.	5,66	-39,33
TVG 115															
115 ges	Bl-f	ges	-	4	-	78	11	18	36	-	-	56,03	0,44	4,67	-49,76
TVG 119															
A	IBC-p	arag. Fläche ges / Matrix S1 Klast neben M3,M4 M3 innen M4 außen	98 87 n.b. n.b. n.b.	- 1 n.b. n.b. n.b.	- 1 n.b. n.b. n.b.	2 9 n.b. n.b. n.b.	13 14 n.b. n.b. n.b.	- 3 n.b. n.b. n.b.	- 38 n.b. n.b. n.b.	- - n.b. n.b. n.b.	- - n.b. n.b. n.b.	n.b. 79,57 73,32 n.b. n.b.	n.b. 0,76 0,92 n.b. n.b.	3,68 3,57 3,30 3,10	-54,82 -52,79 -48,23 -3,82
AB	IBC-p	Klast / Matrix Rot/weiß K7 K9 rot K10 rot K11 heller Arag	n.b. 99 100 100 100 100	n.b. 1 - - - -	n.b. 1 - - - -	n.b. - - - - -	n.b. - - - - -	n.b. - - - - -	n.b. - - - - -	n.b. - - - - -	n.b. - - - - -	n.b. 77,41 92,79 n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 1,52 0,80 n.b. n.b. n.b. n.b.	4,00 3,00 3,16 3,37 3,42 3,31	-47,94 -44,13 -44,83 -41,75 -40,55 -37,54
AG	IBC-p	ges	-	11	2	68	10	17	36	4	42	n.b.	n.b.	4,64	-45,65
C	IBC-d	S2 S3 A2	99 75 100	1 - -	1 - -	- 21 -	- 14 -	- 4 -	- 39 -	- -	- -	77,58 76,21 n.b.	0,49 0,68 n.b.	3,48 4,26 3,59	-48,67 -52,74 -51,75
D	IBC-p	dunkel zementiert arag Matrix	91 83	- -	- -	8 13	14 13	1 4	36 37	- -	- -	91,44 78,17	0,62 0,98	3,82 3,89	-49,56 -54,67
F	IBC-p	Klast dunkel hell K6 M2	99 93 91 100 n.b.	1 - - - n.b.	- 5 7 -	- 14 15 -	- 14 15 -	- 1 -	- 38 -	- 1 2	- 41 41	80,08 79,26 n.b. n.b. n.b.	0,22 0,58 n.b. n.b. n.b.	4,43 3,46 3,83 3,53	-46,89 -50,20 -50,40 -46,51
G	IBC-p	Klast Sed / Matrix arag Matrix	96 78 81	1 1 -	1 2 -	2 13 13	14 16 12	- -	- -	1 8 6	42 40 40	71,21 70,20 77,21	0,65 0,67 0,71	3,64 4,28 4,03	-51,92 -50,27 -52,09
L	IBC-d	ges	96	-	-	4	14	-	-	-	-	n.b.	n.b.	3,59	-51,05
X	IBC-d	ges	91	1	1	6	13	2	38	-	-	n.b.	n.b.	3,89	-52,07



Gestein	Typ	Probe	Aragonit Gew. %	Calcit Gew. % Mol-% MgCO <sub>3</sub>	Hoch Mg-Calcit Gew. % Mol-% MgCO <sub>3</sub>	Pseudodolomit Gew. % Mol-% MgCO <sub>3</sub>	Dolomit Gew. % Mol-% MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub> äquiv. Gew. %	C org Gew. %	δ <sup>13</sup> C ‰ PDB	δ <sup>18</sup> O ‰ PDB				
Geröll-Komplex															
TVG 9-1															
A	M-bl	ges	-	54	8	25	14	21	38	-	-	80,20	0,36	4,99	-49,78
B	M-bl	ges	-	-	-	84	10	16	17	-	-	75,07	0,51	4,81	-50,77
C	M-h	ges	-	-	-	86	11	14	17	-	-	70,99	0,43	4,92	-51,94
D	M-bl	hell dunkel	-	66 75	8 7	- -	- -	34 25	38	-	-	n.b.	n.b.	4,96 5,30	-48,95 -48,47
I	M-bl	ges	-	-	-	87	11	13	17	-	-	n.b.	n.b.	4,72	-50,85
L	M-k	hart dunkel weich	-	- - -	- - -	100 81 77	18 9 9	- 19 23	- 17 19	- -	- -	n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b.	4,49 5,09 5,13	-50,02 -49,67 -49,33
M	M-bl	ges	-	73	7	-	-	27	39	-	-	n.b.	n.b.	5,30	-47,14
N	M-bl	ges	-	-	-	82	12	18	38	-	-	n.b.	n.b.	4,57	-49,85
TVG 45-2															
A	M-bl	ges hell Sed dunkle Spuren 1 2 3 4	- - - n.b. n.b. n.b. n.b.	38 76 79 n.b. n.b. n.b. n.b.	6 8 6 n.b. n.b. n.b. n.b.	31 - - n.b. n.b. n.b. n.b.	13 - - n.b. n.b. n.b. n.b.	31 24 21 n.b. n.b. n.b. n.b.	38 - 37 n.b. n.b. n.b. n.b.	- - - n.b. n.b. n.b. n.b.	- - - n.b. n.b. n.b. n.b.	- 67,33 71,14 n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 0,54 0,67 n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 5,09 4,89 5,20 5,07 5,11 5,01	n.b. -44,85 -38,12 -43,62 -37,59 -45,64 -35,17
B	M-h	ges 1 2 3	- n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b.	- 100 n.b. n.b.	45 n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 7,06 7,31 7,35	n.b. -43,48 -44,21 -44,39
F	M-k	ges	-	-	-	-	-	100	48	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D	M-k	ges	-	-	-	-	-	100	48	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
G2	M-k	ges	-	-	-	-	-	100	46	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
G1	M-h	ges	-	-	-	-	-	100	46	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
L	M-h	ges	-	70	7	-	-	25	38	5	45	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E	M-h	ges	-	-	-	-	-	100	45	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
C	M-k	ges	-	-	-	-	-	100	45	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
U	M-k	ges	-	-	-	-	-	100	44	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
Z	M-k	ges	-	-	-	57	9	23	39	20	44	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
I	M-h	ges	-	-	-	-	-	100	44	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
TVG 110															
A	M-h	gelber Außenbereich grauer Innenbereich	- -	8 59	5 6	- -	- -	29 16	41 36	63 25	44 43	67,26 76,17	0,06 0,23	7,05 5,71	-46,72 -45,49
Ostflanke nördlicher Gipfel															
TVG 41															
A	TB-d	ges 1 2 3 4 5 6	- n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	100 n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	4 n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	- n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b. n.b.	n.b. 3,72 3,77 3,74 3,84 4,55 4,44	n.b. -44,41 -44,59 -44,31 -44,71 -43,80 -44,07
B	TB-d	ges	-	100	3	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
B1	TB-d	Klast	-	100	3	-	-	-	-	-	-	73,12	0,37	3,75	-47,80
		Matrix	-	100	3	-	-	-	-	-	-	76,78	0,36	3,30	-45,96
C	TB-d	Karb	-	100	6	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
		Sed	-	100	6	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
E	TB-d	sed	-	100	8	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
		Tonklast	-	13	3	87	8	-	-	-	-	51,26	0,55	3,96	-47,12
		Matrix	-	19	3	81	8	-	-	-	-	67,77	0,44	3,81	-48,08
F	TB-d	sed	-	100	7	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
D	TB-d	sed	-	100	4	-	-	-	-	-	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

## Gemessene und korrigierte C- und O-Isotopenwerte : TVG 18

Gestein	Probe	Aragonit Gew. %	Mg-Calcit Mol% MgCO <sub>3</sub>	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ Mg korrigiert <sup>1</sup> ‰ PDB	$\delta^{18}\text{O}$ ‰ PDB <sup>2</sup> Arag. 0,75 ‰ > Calcit
A	ges	0	-	-7,22	7,2	Dolomit	-
AA	ges 1	49	17	-52,48	4,20	3,68	3,31
	ges 2	82	16	-51,28	3,98	3,81	3,19
	ges 3	68	16	-52,55	4,22	3,91	3,40
B	ges	0	15	-25,31	5,31	Dolomit	-
C	Arag	100	-	-46,94	3,67	3,67	2,92
	dunkel 1	71	19	-46,96	3,95	3,62	3,09
	dunkel 2	86	18	-47,08	3,76	3,61	2,96
	Arag K1	100	-	-45,7	3,5	3,5	2,75
	Arag K2	100	-	-46,09	3,57	3,57	2,82
CC	ges	70	18	-50,74	4,13	3,81	3,28
D	ges 1	100	-	-45,26	3,46	3,46	2,71
	ges 2	100	-	-46,27	3,50	3,50	2,75
	Arag K18	100	-	-44,11	3,47	3,47	2,72
DD	ges	0	19	-50,79	4,70	3,57	3,57
E	ges	96	17	-46,52	3,75	3,71	2,99
F	ges 1	94	15	-49,33	3,70	3,65	2,95
	ges 2	99	12	-48,31	3,56	3,55	2,81
G	ges	85	19	-47,00	3,96	3,79	3,16
GG	ges	69	17	-50,27	4,19	3,87	3,36
Gh A	Arag	100	-	-47,09	3,60	3,60	2,85
	dunkel	94	18	-45,85	3,70	3,63	2,93
	Arag K3	100	-	-45,95	3,67	3,67	2,92
H	ges	96	17	-47,57	3,74	3,70	2,98
HH	ges	100	-	-46,29	3,62	3,62	2,87
I	ges	89	17	-52,24	3,95	3,84	3,17
J	ges	94	15	-50,02	3,84	3,79	3,08
K	ges	90	16	-50,28	3,86	3,77	3,09
	M5 Schloß	-	-	-6,07	3,13	-	-
	M7 Schloß	-	-	-5,73	2,73	-	-
	M6 Rand	-	-	-9,23	3,16	-	-
	M8 Rand	-	-	-3,59	2,99	-	-
L	ges 1	87	14	-48,49	3,69	3,58	2,93
	ges 2	94	17	-48,54	3,65	3,59	2,89
M	ges	78	17	-52,94	4,12	3,89	3,31
N	ges	87	17	-49,64	3,96	3,82	3,17
O	ges	64	18	-49,02	4,24	3,86	3,38
P	ges 1	79	17	-54,09	3,98	3,77	3,17
	ges 2	77	16	-54,17	4,16	3,94	3,36
Q	ges	78	15	-49,30	3,81	3,61	3,03
R	ges	75	19	-53,92	4,23	3,95	3,38
S	ges 1	90	16	-53,02	3,93	3,83	3,16
	ges 2	100	-	-52,77	3,71	3,71	2,96
T	ges 1	72	17	-46,75	3,79	3,51	2,97
	ges 2	98	17	-47,08	3,71	3,69	2,95
TÜTE	ges 1	0	19	-40,57	4,68	3,54	3,54
	ges 2	0	18	-40,75	4,83	3,74	3,74
	ges 3	0	19	-41,34	4,84	3,71	3,71
U	ges	90	14	-48,48	3,84	3,75	3,08
V	ges	53	18	-52,00	4,37	3,88	3,48
W	ges	87	17	-49,43	3,96	3,83	3,18
	Arag K19	100	-	-47,38	3,27	3,27	2,52
X	ges	89	20	-52,79	4,07	3,94	3,27
Y	ges 1	92	18	-46,05	3,73	3,65	2,96
	ges 2	97	17	-45,94	3,65	3,62	2,89
Z	ges	92	17	-52,39	3,94	3,86	3,17
Mittelwert <sup>3</sup>			17	-48,60	3,91		

<sup>1</sup>: Korrigiert mit -0,06 ‰ je Mol MgCO<sub>3</sub> (nach TARUTANI et al., 1969)<sup>2</sup>: Korrigiert für eine Fraktionierungsdifferenz zwischen Aragonit und Calcit von 0,75 ‰.<sup>3</sup>: Mittelwert ohne die dolomitischen Proben A und B sowie die Muschelschalen M5 bis M7.

EMS-Meßprofil: TVG 18 L, Karbonat															
Meßpunkt	Abstand µm	Ca(CO <sub>3</sub> ) Gew.-%	Sr(CO <sub>3</sub> ) Gew.-%	Mg Gew.-%	Al Gew.-%	Si Gew.-%	P Gew.-%	S Gew.-%	Fe Gew.-%	Ti Gew.-%	K Gew.-%	Na Gew.-%	Mn Gew.-%	Ba Gew.-%	Total Gew.-%
1	0	61,60	0,22	3,66	1,94	4,92	0,14	0,08	1,62	0,14	0,43	0,26	0,03	0,00	75,0
2	50	64,59	0,14	3,73	1,79	3,80	0,15	0,07	1,51	0,08	0,39	0,20	0,01	0,05	76,5
3	101	68,28	0,16	3,51	1,80	3,52	0,11	0,14	0,78	0,03	0,35	0,18	0,04	0,01	78,9
4	151	72,17	0,15	3,65	1,12	2,18	0,16	0,10	0,77	0,06	0,25	0,21	0,06	0,05	80,9
5	201	33,27	0,04	2,81	3,00	4,56	0,07	0,05	1,88	0,04	0,79	0,15	0,04	0,06	46,8
6	252	58,05	0,18	3,06	1,47	3,80	0,13	0,09	0,84	0,03	0,52	0,26	0,00	0,10	68,5
7	302	37,29	0,11	2,00	4,41	2,79	0,06	0,07	0,43	0,00	0,32	0,17	0,00	0,01	47,7
8	353	69,97	1,46	1,06	2,16	5,12	0,12	0,07	1,47	0,20	0,43	0,52	0,00	0,03	82,6
9	403	89,30	1,69	0,23	1,32	1,91	0,14	0,04	0,31	0,00	0,47	0,16	0,00	0,01	95,6
10	453	68,31	1,48	0,80	4,75	6,00	0,12	0,02	0,54	0,00	1,54	0,15	0,03	0,18	83,9
11	504	88,25	1,68	0,29	0,96	2,33	0,16	0,03	0,23	0,02	0,44	0,28	0,03	0,13	94,8
12	554	97,52	2,00	0,13	0,00	0,01	0,15	0,10	0,01	0,00	0,00	0,27	0,00	0,03	100,2
13	604	95,02	1,96	0,20	0,30	0,79	0,17	0,05	0,16	0,01	0,05	0,29	0,01	0,08	99,1
14	655	98,43	2,27	0,11	0,04	0,00	0,16	0,05	0,00	0,03	0,00	0,25	0,02	0,06	101,4
15	705	89,74	2,05	0,12	2,23	0,08	0,16	0,05	0,06	0,00	0,01	0,20	0,04	0,06	94,8
16	756	97,21	2,13	0,18	0,05	0,01	0,19	0,07	0,00	0,00	0,00	0,23	0,05	0,00	100,1
17	806	96,50	1,85	0,16	0,14	0,00	0,17	0,03	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,04	99,2
18	856	96,38	2,16	0,14	0,26	0,01	0,16	0,04	0,00	0,00	0,01	0,21	0,00	0,08	99,4
19	907	95,83	2,15	0,10	0,16	0,01	0,19	0,05	0,03	0,05	0,00	0,17	0,00	0,04	98,8
20	957	97,52	2,07	0,12	0,08	0,00	0,20	0,07	0,00	0,03	0,01	0,17	0,02	0,02	100,3
21	1007	96,80	1,97	0,17	0,06	0,01	0,18	0,05	0,00	0,00	0,01	0,22	0,00	0,00	99,5
22	1058	69,40	1,29	0,27	0,18	0,05	0,13	0,09	0,00	0,00	0,02	0,15	0,01	0,00	71,6
23	1108	98,25	2,29	0,17	0,00	0,01	0,19	0,00	0,02	0,03	0,00	0,21	0,04	0,01	101,2
24	1159	87,44	1,91	0,12	3,55	0,07	0,16	0,04	0,03	0,00	0,00	0,16	0,00	0,14	93,6
25	1209	97,78	2,13	0,19	0,04	0,00	0,18	0,01	0,00	0,03	0,00	0,18	0,02	0,02	100,6
26	1259	97,51	1,97	0,14	0,17	0,01	0,17	0,01	0,00	0,04	0,00	0,18	0,03	0,11	100,3
27	1310	98,42	2,21	0,16	0,00	0,00	0,18	0,02	0,00	0,01	0,01	0,21	0,01	0,00	101,2
28	1360	99,10	2,62	0,08	0,01	0,00	0,19	0,00	0,00	0,05	0,00	0,20	0,04	0,00	102,3
29	1410	98,30	2,71	0,11	0,00	0,01	0,23	0,00	0,01	0,03	0,00	0,19	0,00	0,04	101,6
30	1461	93,54	2,59	0,13	1,16	0,03	0,19	0,01	0,00	0,03	0,00	0,18	0,05	0,13	98,0
31	1511	95,89	2,55	0,13	0,16	0,00	0,19	0,02	0,00	0,00	0,01	0,16	0,05	0,19	99,3
32	1562	97,87	2,75	0,15	0,01	0,02	0,19	0,04	0,00	0,03	0,00	0,19	0,00	0,06	101,3
33	1612	97,11	2,34	0,13	0,04	0,00	0,20	0,04	0,02	0,03	0,00	0,18	0,00	0,12	100,2
34	1662	97,85	2,69	0,13	0,01	0,01	0,21	0,00	0,02	0,02	0,00	0,18	0,05	0,18	101,4
35	1713	93,51	1,39	0,13	1,64	0,06	0,19	0,01	0,06	0,00	0,01	0,14	0,02	0,08	97,3
36	1763	92,96	2,27	0,24	0,43	0,28	0,17	0,07	0,20	0,00	0,04	0,19	0,02	0,02	96,9
37	1813	3,50	0,03	0,56	1,38	2,92	0,01	0,29	1,75	0,00	0,39	0,20	0,00	0,06	11,1
38	1864	10,18	0,19	0,58	3,40	5,06	0,04	0,25	1,12	0,04	0,25	0,23	0,00	0,02	21,4
39	1914	0,10	0,00	0,44	0,17	11,68	0,02	0,07	0,06	0,02	0,01	0,17	0,00	0,03	12,8
40	1964	0,21	0,02	0,32	0,21	1,59	0,00	0,06	0,25	0,02	0,08	0,14	0,00	0,06	3,0
41	2015	0,10	0,12	0,43	0,06	0,10	0,00	0,04	0,05	0,03	0,00	0,13	0,02	0,05	1,1
42	2065	0,55	0,01	0,89	4,42	10,50	0,02	0,25	1,99	1,30	0,37	0,73	0,03	0,06	21,1
43	2116	0,56	0,00	0,85	4,15	27,24	0,05	0,17	1,87	0,21	0,19	0,18	0,03	0,04	35,5
44	2166	1,55	0,00	1,49	6,06	14,72	0,13	0,86	6,86	0,23	1,20	0,38	0,02	0,03	33,5
45	2216	1,25	0,00	1,46	6,61	17,67	0,05	0,56	4,30	0,25	1,84	0,33	0,04	0,20	34,6